

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 10 月 17 日 (17.10.2002)

PCT

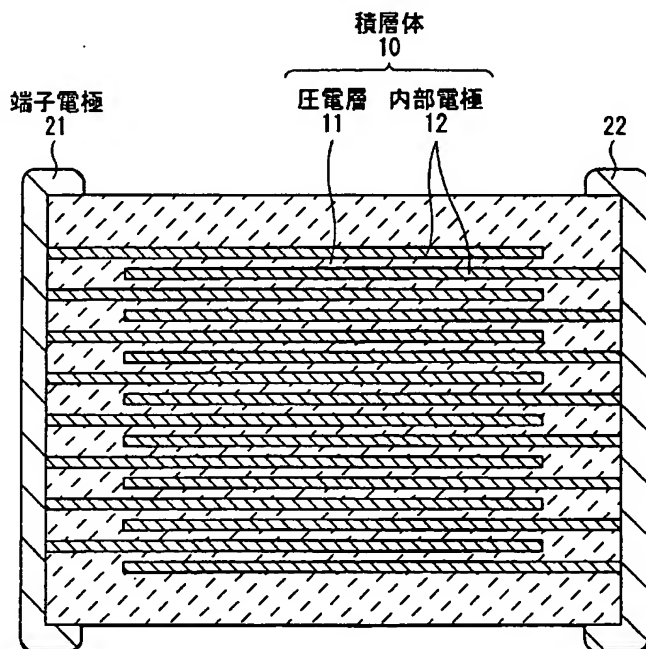
(10) 国際公開番号
WO 02/081404 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C04B 35/49, H01L 41/187 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/01937
- (22) 国際出願日: 2002 年 3 月 4 日 (04.03.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-100910 2001 年 3 月 30 日 (30.03.2001) JP
特願2001-121371 2001 年 4 月 19 日 (19.04.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ティーディーケー株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP];
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐々木 誠志 (SASAKI, Satoshi) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 三反崎 泰司, 外 (MITAZAKI, Taiji et al.); 〒160-0022 東京都新宿区新宿1丁目9番5号 大台ビル 2 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB).

[続葉有]

(54) Title: PIEZOELECTRIC PORCELAIN AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF, AND PIEZOELECTRIC ELEMENT

(54) 発明の名称: 圧電磁器及びその製造方法並びに圧電素子



10...LAMINATE
11...PIEZOELECTRIC LAYER
12...INTERNAL ELECTRODE
21...TERMINAL ELECTRODE

(57) Abstract: A piezoelectric porcelain which comprises $Pb_A[(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_a(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_bTi_cZr_d]O_3$, wherein $a + b + c + d = 1$, $0.99 \leq A \leq 1.01$, $0.15 \leq a + b \leq 0.5$, $0.05 \leq b \leq 0.25$, $0.2 \leq c \leq 0.5$, $0.15 \leq d \leq 0.6$, as a primary component, and also at least one of Fe, Co, Ni and Cu as a first sub-component in an amount of 0.01 to 0.8 mass % relative to the primary component in terms of an oxide. In the main component, a part of Pb may be replaced by at least one of Ca, Sr and Ba. The piezoelectric porcelain may further comprise at least one of Sb, Nb and Ta as a second sub-component in an amount of 0.05 to 1.0 mass % relative to the primary component in terms of an oxide. The piezoelectric porcelain exhibits enhanced piezoelectric strain constant, and also can be fired at a reduced temperature.

[続葉有]



添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

大きな圧電歪定数を有し、かつ、低温で焼成することができる圧電磁器および圧電素子を提供する。 $Pb_A[(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_a(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_bTi_cZr_d]O_3$ ($a+b+c+d=1$ 、 $0.99 \leq A \leq 1.01$ 、 $0.15 \leq a+b \leq 0.5$ 、 $0.05 \leq b \leq 0.25$ 、 $0.2 \leq c \leq 0.5$ 、 $0.15 \leq d \leq 0.6$) を主成分とし、第1副成分としてFe、Co、NiおよびCuのうちの少なくとも1種を主成分1molの質量に対して酸化物に換算して0.01~0.8質量%含有する。これにより大きな圧電歪定数が得られると共に、焼成温度を低くすることができる。主成分はPbの一部がCa、SrおよびBaのうちの少なくとも1種により置換されているもよい。更に、第2副成分としてSb、NbおよびTaのうちの少なくとも1種を主成分1molの質量に対して酸化物に換算して0.05~1.0質量%含有しているもよい。

明 細 書

圧電磁器及びその製造方法並びに圧電素子

技術分野

本発明は、アクチュエータ、圧電ブザー、発音体およびセンサなどに適した圧電磁器及びその製造方法並びに圧電素子に関する。

背景技術

従来より、圧電効果によって発生する変位を機械的な駆動源として利用したものの一つにアクチュエータがある。特に、圧電層と内部電極とを積層した積層型アクチュエータは、電磁式のアクチュエータに比べて消費電力および発熱量が少なく、応答性も良好であると共に、小型化軽量化が可能であるので、近年では繊維編機の選針制御などの様々な分野に利用されている。

これらのアクチュエータに用いられる圧電磁器には、圧電特性、特に圧電歪定数が大きいことが要求される。大きな圧電歪定数が得られる圧電磁器としては、例えば、チタン酸鉛 (PbTiO_3 ; PT) とジルコン酸鉛 (PbZrO_3 ; PZ) と亜鉛・ニオブ酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$) との三元系が知られている (特公昭44-17344号公報参照)。また、この三元系を改良したものとしては、その鉛 (Pb) の一部をバリウム (Ba)、ストロンチウム (Sr) あるいはカルシウム (Ca) などで置換することにより比誘電率および機械的結合係数を向上させたもの (特公昭45-39977号公報, 特開昭61-129888号公報参照)、または、鉛、バリウムおよびストロンチウムの含有量を特定の範囲に限定することにより製品間における特性のばらつきを改善し、圧電歪定数を向上させたもの (特開平3-256379号公報) などもある。更に、これらにマグネシウム・ニオブ酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$) を加えた四元系についても報告されている (特開平8-151264号公報参照)。

しかしながら、従来の圧電磁器では焼成温度が1200℃以上と高いので、積層型アクチュエータのように圧電層と内部電極とを積層してから焼成する場合に

は、内部電極に、 1200°C 以上の高温に耐え得る白金(Pt)あるいはパラジウム(Pd)などの高価な貴金属を用いなければならず、製造コストの面で問題があった。また、焼成温度を低くするために、仮焼成したのちに比表面積の大きな粉体としたり、あるいは焼成時に加圧するなどの操作を行わなければならず、製造工程が煩雑になるという問題もあった。

より安価な内部電極の材料としては銀・パラジウム合金(Ag-Pd合金)が知られている。しかし、パラジウムの含有量が30質量%を超えると、焼成中にパラジウムが還元反応を起こし、クラックの発生あるいは電極の剥離などの欠陥が生じてしまうので、パラジウムの含有量は30質量%以下とすることが望ましい。パラジウムの含有量を30質量%以下とするには、銀-パラジウムの系相図より、焼成温度は 1150°C 以下、好ましくは 1120°C 以下とする必要がある。しかも、製造コストをより低減するにはパラジウムの含有量を低くする必要がある。それにはできるだけ焼成温度を低くする必要がある。例えば、パラジウムの含有量を20質量%以下とするには、焼成温度を 1050°C 以下、望ましくは 1000°C 以下とする必要がある。

また、近年では、ハードディスクヘッドの位置制御用などにマイクロアクチュエータと呼ばれる従来よりも大幅に小型化したものの利用が検討されるなど、アクチュエータの小型化・薄型化は益々進んでいる。

ところが、圧電磁器を用いたアクチュエータの変位量はその体積に比例するので、大きさのみを単に小さくすると、変位量も小さくなってしまう。変位量を小さくせずに小型化するには、積層数を増やすかあるいはより大きな圧電歪定数を有する圧電磁器を用いる必要がある。しかし、積層数を増加させると、内部電極に必要となる材料の量および製造工程数の増加によりコストが増加してしまい、しかもよりいっそうの薄層化も図らなければならず、あまり好ましくない。よって、より大きな圧電歪定数を有する圧電磁器が求められており、例えば、厚み縦振動モードの圧電歪定数 d_{33} は 550 pC/N 以上、好ましくは 600 pC/N 以上であることが望ましい。

しかも、圧電素子の小型化・薄型化が進むと素子の機械的強度が低下し、製造時および使用時において破損しやすくなり、歩留の低下および特性の劣化を招き

やすい。よって、より大きな機械的強度が求められている。

更に、アクチュエータ用の圧電磁器としては、圧電歪定数が大きいことに加えて、キュリー温度が高いこと、および圧電特性の経時劣化が小さいことも求められる。例えば、近年では、パソコンのハードディスクヘッドの駆動用アクチュエータなどで100℃前後あるいは150℃前後の高温で使用されるものも増えており、そのような場合にも適用できるようにするには、キュリー温度が200℃以上、より好ましくは300℃以上であることが望ましい。また、近年では、従来よりも精密な位置制御にアクチュエータが使用されることが多くなっており、圧電特性の経時劣化が少ないことも求められている。このような場合、例えば矩形伸び振動モードの圧電歪定数 d_{31} は200 pC/N以上であることが望ましい。ところが、従来の圧電磁器では、大きな圧電歪定数を得ることができても、キュリー温度が低かったり、圧電特性の経時劣化が大きいという問題があった。

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、高い圧電歪定数などの優れた特性を有し、かつ、低温で焼成することができる圧電磁器及びその製造方法並びに圧電素子を提供することにある。

発明の開示

本発明による第1の圧電磁器は、化学式1に示した酸化物を主成分とし、この主成分1molの質量に対して、第1副成分として、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)および銅(Cu)からなる群のうちの少なくとも1種を、酸化物(Fe_2O_3 , CoO , NiO , CuO)に換算して0.01質量%以上0.8質量%以下の範囲内で含有するものである。

本発明による第2の圧電磁器は、化学式2に示した酸化物を主成分とし、この主成分1molの質量に対して、第1副成分として、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅からなる群のうちの少なくとも1種を、酸化物(Fe_2O_3 , CoO , NiO , CuO)に換算して0.01質量%以上0.8質量%以下の範囲内で含有するものである。

本発明による第1および第2の圧電磁器では、化学式1または化学式2に示した酸化物を主成分とし、第1副成分として、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅か

らなる群のうちの少なくとも1種を所定量含有しているので、圧電歪定数を大きくし、かつ、焼成温度を低くすることが可能となる。

なお、更に第2副成分として、アンチモン（Sb）、ニオブ（Nb）およびタンタル（Ta）からなる群のうちの少なくとも1種を、主成分1molの質量に対して、酸化物（ Sb_2O_3 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 ）に換算して0.05質量%以上1.0質量%以下の範囲内で含有していてもよい。

更に、第3副成分として、ナトリウム（Na）およびカリウム（K）からなる群のうちの少なくとも1種を、主成分1molの質量に対して、酸化物（ Na_2O 、 K_2O ）に換算して0.01質量%以上0.1質量%以下の範囲内で含有していてもよい。

本発明による第1の圧電磁器の製造方法は、化学式3に示した主成分を構成する元素と共に、第1副成分である鉄、コバルト、ニッケルおよび銅からなる群のうちの少なくとも1種を、主成分1molの質量に対して、酸化物（ Fe_2O_3 、 CoO 、 NiO 、 CuO ）に換算して0.01質量%以上0.8質量%以下の範囲内で含有する混合物を、成形して焼成する工程を含むものである。

本発明による第2の圧電磁器の製造方法は、化学式4に示した主成分を構成する元素と共に、第1副成分である鉄、コバルト、ニッケルおよび銅からなる群のうちの少なくとも1種を、主成分1molの質量に対して、酸化物（ Fe_2O_3 、 CoO 、 NiO 、 CuO ）に換算して0.01質量%以上0.8質量%以下の範囲内で含有する混合物を、成形して焼成する工程を含むものである。

本発明による第1および第2の圧電磁器の製造方法では、化学式3または化学式4に示した主成分を構成する元素と、第1副成分である鉄、コバルト、ニッケルおよび銅からなる群のうちの少なくとも1種とを所定量含有する混合物を、成形し焼成するようにしたので、低温で焼成しても、大きな圧電歪定数を有する圧電磁器が得られる。

なお、その際、主成分および第1副成分を含有する仮焼成粉を成形して焼成することが好ましい。また、混合物に、第2副成分であるアンチモン、ニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくとも1種を、主成分1molの質量に対して、酸化物（ Sb_2O_3 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 ）に換算して0.05質量%

以上 1.0 質量%以下の範囲内で添加するようにしてもよく、その際、主成分、第 1 副成分および第 2 副成分を含有する仮焼成粉を成形した焼成することが好ましい。

更に、主成分と共に、第 3 副成分としてナトリウムおよびカリウムからなる群のうちの少なくとも 1 種を、主成分 1 mol の質量に対して、酸化物 (Na_2O , K_2O) に換算して 0.01 質量%以上 0.1 質量%以下の範囲内で含有する仮焼成粉を用意するようにしてもよい。

本発明による第 1 の圧電素子は、本発明の第 1 または第 2 の圧電磁器を用いたものである。

本発明による第 3 の圧電磁器は、化学式 5 に示した酸化物を主成分とし、この主成分 1 mol の質量に対して、副成分として、アンチモン、ニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくとも 1 種を、酸化物 (Sb_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5) に換算して 0.1 質量%以上 1.0 質量%以下の範囲内で含有するものである。

本発明による第 3 の圧電磁器では、化学式 5 に示した酸化物を主成分とし、副成分として、アンチモン、ニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくとも 1 種を所定量含有しているので、圧電歪定数およびキュリー温度が共に高く、特性の経時劣化が少なく、かつ、焼成温度を低くすることが可能となる。

本発明による第 2 の圧電素子は、本発明の第 3 の圧電磁器を用いたものである。

本発明による第 4 の圧電磁器は、化学式 6 に示した酸化物を主成分とし、この主成分 1 mol の質量に対して、第 1 副成分として、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅からなる群のうちの少なくとも 1 種を、酸化物 (Fe_2O_3 , CoO , NiO , CuO) に換算して 0.01 質量%以上 0.8 質量%以下の範囲内で含有し、主成分 1 mol の質量に対して、第 2 副成分として、アンチモン、ニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくとも 1 種を、酸化物 (Sb_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5) に換算して 0.1 質量%以上 1.0 質量%以下の範囲内で含有するものである。

本発明による第 5 の圧電磁器は、化学式 7 に示した酸化物を主成分とし、この

主成分 1 mol の質量に対して、第 1 副成分として、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅からなる群のうちの少なくとも 1 種を、酸化物 (Fe_2O_3 , CoO , NiO , CuO) に換算して 0.01 質量%以上 0.8 質量%以下の範囲内で含有し、主成分 1 mol の質量に対して、第 2 副成分として、アンチモン、ニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくとも 1 種を、酸化物 (Sb_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5) に換算して 0.1 質量%以上 1.0 質量%以下の範囲内で含有するものである。

本発明による第 4 および第 5 の圧電磁器では、化学式 6 または化学式 7 に示した酸化物を主成分とし、第 1 副成分として、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅からなる群のうちの少なくとも 1 種を所定量含有し、第 2 副成分として、アンチモン、ニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくとも 1 種を所定量含有しているので、圧電歪定数および機械的強度を大きくし、かつ、焼成温度を低くすることが可能となる。

本発明による第 3 の圧電素子は、本発明の第 4 または第 5 の圧電磁器を用いたものである。

本発明の他の目的、特徴および効果は、以下の説明によってさらに明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明の第 1 の実施の形態に係る圧電磁器の製造方法を表す流れ図である。

第 2 図は、本発明の第 1 の実施の形態に係る圧電磁器を用いた圧電素子の一構成例を表す断面図である。

第 3 図は、本発明の第 2 の実施の形態に係る圧電磁器を用いた圧電素子の一構成例を表す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

[第 1 の実施の形態]

本発明の第1の実施の形態に係る圧電磁器は、化学式8または化学式9に示した酸化物を主成分として含有している。

化学式8において、 A 、 a 、 b 、 c 、 d は、 $a + b + c + d = 1$ 、 $0.99 \leq A \leq 1.01$ 、 $0.15 \leq a + b \leq 0.5$ 、 $0.05 \leq b \leq 0.25$ 、 $0.2 \leq c \leq 0.5$ 、 $0.15 \leq d \leq 0.6$ をそれぞれ満たす範囲内の値である。 $(Mg_{1/3}Nb_{2/3})$ におけるマグネシウムとニオブとの組成、 $(Zn_{1/3}Nb_{2/3})$ における亜鉛とニオブとの組成、および酸素の組成は、化学量論的に求めたものであり、化学量論組成からずれていてもよい。

また、化学式9において、 A 、 B 、 a 、 b 、 c 、 d は、 $a + b + c + d = 1$ 、 $0.99 \leq A \leq 1.01$ 、 $0.005 \leq B \leq 0.1$ 、 $0.15 \leq a + b \leq 0.5$ 、 $0.05 \leq b \leq 0.25$ 、 $0.2 \leq c \leq 0.5$ 、 $0.15 \leq d \leq 0.6$ をそれぞれ満たす範囲内の値である。 Me は、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群のうちの少なくとも1種を表す。 $(Mg_{1/3}Nb_{2/3})$ におけるマグネシウムとニオブとの組成、 $(Zn_{1/3}Nb_{2/3})$ における亜鉛とニオブとの組成、および酸素の組成は、化学量論的に求めたものであり、化学量論組成からずれていてもよい。

化学式8あるいは化学式9に示した酸化物はペロブスカイト構造を有しており、鉛およびカルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群のうちの少なくとも1種はいわゆるAサイトに位置し、マグネシウム(Mg)、ニオブ(Nb)、亜鉛(Zn)、チタン(Ti)およびジルコニウム(Zr)はいわゆるBサイトに位置している。

なお、化学式9に示した酸化物は、化学式8に示した酸化物における鉛の一部をカルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群のうちの少なくとも1種で置換することにより、圧電歪定数をより向上させることができるようにしたものである。化学式9におけるB、すなわちカルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群のうちの少なくとも1種の置換量を0.005以上とするのは、0.005未満であると圧電歪定数を十分に改善することができず、0.1以下とするのは、0.1を超えると焼結性が低下してしまい、それにより圧電歪定数も小さくなってしまうからである。

化学式 8 における鉛の組成 A、あるいは化学式 9 における鉛およびカルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群のうちの少なくとも 1 種の組成 A は、焼結性に影響を与える因子である。なお、この組成 A は、いわゆる B サイトに位置する元素、すなわち $[(Mg_{1/3} Nb_{2/3})_a (Zn_{1/3} Nb_{2/3})_b Ti_c Zr_d]$ の組成を 1 とした場合におけるいわゆる A サイトに位置する元素の組成比である。A を 0.99 以上とするのは、0.99 未満であると比較的低温での焼成が困難となり、例えば 1050℃ 以下の焼成温度では焼結が難しいからである。また、A を 1.01 以下とするのは、1.01 を超えると焼結性が低下してしまい、その結果、十分な圧電特性が得られないからである。

化学式 8 あるいは化学式 9 におけるマグネシウムおよびニオブ ($Mg_{1/3} Nb_{2/3}$) は、圧電特性、特に圧電歪定数をより向上させるための因子であり、亜鉛およびニオブ ($Zn_{1/3} Nb_{2/3}$) は、特性を保持しつつ、焼成温度を低くするための因子である。

マグネシウムおよびニオブ ($Mg_{1/3} Nb_{2/3}$) の組成 a と亜鉛およびニオブ ($Zn_{1/3} Nb_{2/3}$) の組成 b との和を 0.15 以上 0.5 以下とするのは、0.15 未満であると添加による効果を十分に得ることができず、0.5 を超えると高価な酸化ニオブを多量に用いなければならず、製造コストが高くなってしまふと共に、異相であるパイロクロア相が生成しやすくなり、合成が難しくなるからである。また、亜鉛およびニオブ ($Zn_{1/3} Nb_{2/3}$) の組成 b を 0.05 以上 0.25 以下とするのは、0.05 未満であると焼成温度を低くする効果を十分に得ることができず、0.25 を超えると圧電歪定数が小さくなってしまふからである。

化学式 8 あるいは化学式 9 におけるチタン (Ti) の組成 c およびジルコニウム (Zr) の組成 d は、圧電歪定数を大きくするための因子である。チタンの組成 c を 0.2 以上 0.5 以下とし、ジルコニウムの組成 d を 0.15 以上 0.6 以下とするのは、このようなモルフォトロピック相境界 (MPB) 付近において大きな圧電歪定数を得ることができるからである。

この圧電磁器は、また、化学式 8 あるいは化学式 9 に示した主成分 1 mol の質量に対して、第 1 副成分として、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅からなる群

のうちの少なくとも1種を、酸化物 (Fe_2O_3 , CoO , NiO , CuO) に換算して0.01質量%以上0.8質量%以下の範囲内で含有している。この第1副成分は、焼結性を向上させることにより、焼成温度をより低くすることができるようにするためのものである。第1副成分の含有量を、主成分1molの質量に対して、酸化物に換算して0.01質量%以上0.8質量%以下とするのは、0.01質量%未満であると焼結性を十分に改善することができず、0.8質量%を超えると焼結性が逆に低下してしまうからである。

この圧電磁器は、更に、化学式8あるいは化学式9に示した主成分1molの質量に対して、第2副成分として、アンチモン、ニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくとも1種を、酸化物 (Sb_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5) に換算して0.05質量%以上1.0質量%以下の範囲内で含有することが好ましい。この第2副成分は、低い焼成温度を保持しつつ、特性を向上させるためのものである。第2副成分の含有量を、主成分1molの質量に対して、酸化物に換算して0.05質量%以上1.0質量%以下とするのは、0.05質量%未満であると添加による効果を十分に得ることができず、1.0質量%を超えると焼結性が低下してしまい、圧電特性が低下してしまうからである。

この圧電磁器は、更にまた、化学式8あるいは化学式9に示した主成分1molの質量に対して、第3副成分として、ナトリウムおよびカリウムからなる群のうちの少なくとも1種を、酸化物 (Na_2O , K_2O) に換算して0.01質量%以上0.1質量%以下の範囲内で含有することが好ましい。この第3副成分は、焼成温度を低くするためのものである。第3副成分の含有量を、主成分1molの質量に対して、酸化物に換算して0.01質量%以上0.1質量%以下とするのは、0.01質量%未満であると添加による効果を十分に得ることができず、1.0質量%を超えると焼結性が低下し、絶縁抵抗も低くなってしまうので、分極が難しくなるからである。

これら第1副成分、第2副成分および第3副成分は主成分の酸化物に固溶しており、第1副成分および第2副成分はチタンおよびジルコニウムが存在し得るいわゆるBサイトに位置し、第3副成分は鉛が存在し得るいわゆるAサイトに位置している。なお、第2副成分および第3成分は、必要に応じて共に含まれていて

もよく、一方のみが含まれていてもよい。

このような構成を有する圧電磁器は、例えば、次のようにして製造することができる。

第1図はこの圧電磁器の製造方法を表す流れ図である。まず、主成分の原料として、例えば、酸化鉛 (PbO) 粉末、酸化チタン (TiO_2) 粉末、酸化ジルコニウム (ZrO_2) 粉末、酸化亜鉛 (ZnO) 粉末、酸化ニオブ (Nb_2O_5) 粉末および酸化マグネシウム (MgO) 粉末を用意すると共に、必要に応じて炭酸カルシウム (CaCO_3) 粉末、炭酸ストロンチウム (SrCO_3) 粉末および炭酸バリウム (BaCO_3) 粉末からなる群のうちの少なくとも1種を用意する。

また、第1副成分の原料として、例えば、酸化鉄 (Fe_2O_3) 粉末、酸化コバルト (CoO) 粉末、酸化ニッケル (NiO) 粉末および酸化銅 (CuO) 粉末からなる群のうちの少なくとも1種を用意する。更に、必要に応じて第2副成分の原料として、例えば、酸化アンチモン (Sb_2O_3) 粉末、酸化ニオブ粉末および酸化タンタル (Ta_2O_5) 粉末からなる群のうちの少なくとも1種を用意すると共に、必要に応じて第3副成分の原料として、例えば、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) 粉末および炭酸カリウム (K_2CO_3) 粉末からなる群のうちの少なくとも1種を用意する。

なお、これら主成分、第1副成分、第2副成分および第3副成分の原料には、酸化物でなく、炭酸塩、シュウ酸塩あるいは水酸化物のように焼成により酸化物となるものを用いてもよく、また、炭酸塩でなく、酸化物あるいは焼成により酸化物となる他のものを用いてもよい。

次いで、これら原料を十分に乾燥させたのち、最終組成が上述した範囲となるように秤量し、主成分の原料および第1副成分の原料と、必要に応じて第2副成分の原料および第3副成分の原料とを、ボールミルなどにより有機溶媒中または水中で十分に混合して乾燥し、 $750^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ で2時間～8時間仮焼する (ステップS101)。なお、第1副成分および第2副成分は仮焼成後に添加してもよいが、仮焼成前に添加した方が好ましい。より均質な圧電磁器を作製することができるからである。仮焼成前に添加する場合には、原料に炭酸塩、シュウ酸

塩あるいは水酸化物などの焼成により酸化物となるものを用いてもよいが、仮焼成後に添加する場合には、酸化物を用いることが好ましい。一方、第3副成分は仮焼成後に添加しても焼成温度を低下させる効果が得られないので、仮焼成前に添加する必要がある。

続いて、例えば、この仮焼物をボールミルなどにより有機溶媒中または水中で十分に粉碎し、主成分および第1副成分と必要に応じて第2副成分および第3副成分とを含有する仮焼成粉とする（ステップS102）。そののち、この仮焼成粉を乾燥し、例えば、ポリビニールアルコール系のバインダを加えて造粒を行い、一軸プレス成形機あるいは静水圧成形機（CIP）などを用いプレス成形する（ステップS103）。成形したのち、例えば、この成形体を大気雰囲気中において好ましくは1050℃以下、例えば900℃～1050℃の低温で2時間～6時間焼成する（ステップS104）。1050℃よりも高温で焼成してもよいが、1050℃以下の低温で焼成しても十分に焼結させることができ、優れた特性を得ることができるからである。なお、焼成雰囲気は、大気よりも酸素分圧を高くするようにしてもよく、純酸素中としてもよい。焼成したのち、得られた焼結体を必要に応じて研磨し、分極用電極を設け、加熱したシリコンオイル中で電界を印加して分極処理を行う（ステップS105）。そののち、分極用電極を除去することにより、上述した圧電磁器が得られる。

このような圧電磁器は、例えば、アクチュエータ、圧電ブザー、発音体およびセンサなどの圧電素子の材料として、特にアクチュエータの材料として好ましく用いられる。

第2図は本実施の形態に係る圧電磁器を用いた圧電素子の一構成例を表すものである。この圧電素子は、例えば、本実施の形態の圧電磁器よりなる複数の圧電層11と複数の内部電極12とを交互に積層した積層体10を備えている。圧電層11の一層当たりの厚さは例えば1μm～100μm程度が好ましく、圧電層11の積層数は目的とする変位量に応じて決定される。

内部電極12は、導電材料を含有している。導電材料は特に限定されないが、例えば、銀（Ag）、金（Au）、白金およびパラジウムからなる群のうちの少なくとも1種、あるいはその合金が好ましい。特に、本実施の形態では、圧電層

11を例えば1050℃以下の低温で焼成することも可能であるので、内部電極12にパラジウムの含有量が少ない銀・パラジウム合金などの比較的安価な材料を用いることができるようになっている。

内部電極12は、また、これら導電材料の他にリン(P)などの各種微量成分を0.1質量%程度以下含有していても良い。内部電極12の厚さは例えば0.5 μm ~3 μm 程度であることが好ましい。0.5 μm よりも薄いと内部電極12が途切れてしまい、十分な圧電特性を得ることができず、3 μm よりも厚いと焼成後の積層体10の歪みが大きくなってしまうからである。

この内部電極12は例えば交互に逆方向に延長されており、その延長方向には内部電極12と電氣的に接続された一対の端子電極21, 22がそれぞれ設けられている。端子電極21, 22は、例えば、金などの金属をスパッタリングすることにより形成されてもよく、端子電極用ペーストを焼き付けることにより形成されてもよい。端子電極用ペーストは、例えば、導電材料と、ガラスフリットと、ビヒクルとを含有し、導電材料は、例えば、銀、金、銅、ニッケル、パラジウムおよび白金からなる群のうちの少なくとも1種を含むものが好ましい。ビヒクルには有機ビヒクルあるいは水系ビヒクルなどがあり、有機ビヒクルはバインダを有機溶媒に溶解させたもの、水系ビヒクルは水に水溶性バインダおよび分散剤などを溶解させたものである。端子電極21, 22の厚さは用途等に応じて適宜決定されるが、通常10 μm ~50 μm 程度である。

なお、内部電極12と図示しない外部電源との電氣的接続は、端子電極21, 22によらなくてもよく、例えば、内部電極12を貫通するように積層方向にスルーホール(バイアホール)を開け、図示しない外部電源の端子を接続するようにしてもよい。

この圧電素子は、例えば、次のようにして製造することができる。まず、上述した圧電磁器の製造方法と同様にして仮焼成粉を形成し、これにビヒクルを加えて混練して圧電層用ペーストを作製する。次いで、内部電極12を形成するための上述した導電材料または焼成後に上述した導電材料となる各種酸化物、有機金属化合物あるいはレジネートなどをビヒクルと混練し、内部電極用ペーストを作製する。なお、内部電極用ペーストには、必要に応じて分散剤、可塑剤、誘電体

材料、絶縁体材料などの添加物を添加してもよい。

続いて、これら圧電層用ペーストと内部電極用ペーストとを用い、例えば、印刷法あるいはシート法により、積層体 10 の前駆体であるグリーンチップを作製する。そののち、脱バインダ処理を行い、焼成して積層体 10 を形成する。焼成温度は、上述した圧電磁器の製造方法と同様に、例えば 1050℃以下の低温とすることが好ましい。内部電極 12 に安価な銀－パラジウム合金などを用いることができるからである。

積層体 10 を形成したのち、例えばバレル研磨やサンドブラストなどにより端面研磨を施し、金などの金属をスパッタリングすることにより、あるいは、内部電極用ペーストと同様にして作製した端子電極用ペーストを印刷または転写して焼き付けることにより端子電極 21, 22 を形成する。これにより、第 2 図に示した圧電素子が得られる。

このように本実施の形態によれば、化学式 8 あるいは化学式 9 に示した酸化物を主成分とし、第 1 副成分として鉄、コバルト、ニッケルおよび銅からなる群のうちの少なくとも 1 種を所定量含有するようにしたので、大きな圧電歪定数を得ることができると共に、焼成温度を例えば 1050℃以下に低くすることができる。よって、例えば第 2 図に示したような積層型の圧電素子を形成する場合には、内部電極 12 にパラジウムの含有量が少ない銀・パラジウム合金などの安価な材料を用いることができ、従来よりも安価で小型の圧電素子を得ることができる。

特に、化学式 9 に示した酸化物を主成分とすれば、鉛の一部をカルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群のうちの少なくとも 1 種で置換するようにしたので、より大きな圧電歪定数を得ることができる。

また、第 2 副成分としてアンチモン、ニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくとも 1 種を所定量含有するようにすれば、焼成温度を低く保ちつつ、特性をより向上させることができる。

更に、第 3 副成分としてナトリウムおよびカリウムからなる群のうちの少なくとも 1 種を所定量含有するようにすれば、焼成温度をより低く例えば 1000℃以下にすることができる。

〔第2の実施の形態〕

本発明の第2の実施の形態に係る圧電磁器は、化学式10に示した酸化物を主成分として含有している。

化学式10において、A、B、 a 、 b 、 c 、 d は、 $a + b + c + d = 1$ 、 $0.99 \leq A/B \leq 1.005$ 、 $0.005 \leq a \leq 0.03$ 、 $0.05 \leq b \leq 0.2$ 、 $0.36 \leq c \leq 0.49$ 、 $0.39 \leq d \leq 0.48$ をそれぞれ満たす範囲内の値である。 $(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})$ におけるコバルトとニオブとの組成、 $(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})$ における亜鉛とニオブとの組成、および酸素の組成は、化学量論的に求めたものであり、化学量論組成からずれていてもよい。

化学式10に示した酸化物はペロブスカイト構造を有しており、鉛はいわゆるAサイトに位置し、コバルト(Co)、ニオブ、亜鉛、チタンおよびジルコニウムはいわゆるBサイトに位置している。

化学式10におけるA/Bは焼結性に影響を与える因子である。A/Bを0.99以上とするのは、0.99未満であると比較的低温での焼成が困難となり、例えば1050℃以下の焼成温度では焼結不足により密度、圧電歪定数および機械的品質係数について十分な値が得られないからである。また、A/Bを1.005以下とするのは、1.005を超えると焼結性が低下してしまい、その結果、密度、圧電歪定数および機械的品質係数について十分な値が得られないからである。

化学式10におけるコバルトおよびニオブは特性の経時劣化を抑制するための因子である。コバルトおよびニオブ($\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$)の組成 a を0.005以上0.03以下とするのは、0.005未満であると特性の経時劣化を抑制する効果を十分に得ることができず、0.03を超えると圧電歪定数および機械的品質係数などに悪影響を与え、特性が低下してしまうからである。

化学式10における亜鉛およびニオブは、特性を保持しつつ、焼成温度を低くするための因子である。亜鉛およびニオブ($\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$)の組成 b を0.05以上0.2以下とするのは、この範囲外では低温で焼成した場合に十分な特性を得ることができず、特に、圧電歪定数の低下および特性の経時劣化を抑制することが難しいからである。

化学式 10 におけるチタンの組成 c およびジルコニウムの組成 d は、圧電歪定数を大きくするための因子である。チタンの組成 c を 0.36 以上 0.49 以下とし、ジルコニウムの組成 d を 0.39 以上 0.48 以下とするのは、このようなモルフォトロピック相境界付近において大きな圧電歪定数を得ることができるからである。

この圧電磁器は、また、化学式 10 に示した主成分 1 mol の質量に対して、副成分として、アンチモン、ニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくとも 1 種を、酸化物 (Sb_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5) に換算して 0.1 質量% 以上 1.0 質量% 以下の範囲内で含有している。この副成分は、低い焼成温度を保持しつつ、特性を高くするためのものである。副成分の含有量を、主成分 1 mol の質量に対して、酸化物に換算して 0.1 質量% 以上 1.0 質量% 以下とするのは、この範囲外では低温で焼成した場合に十分な特性を得ることができず、特に、圧電歪定数の低下および特性の経時劣化を抑制することが難しいからである。なお、この副成分は主成分の酸化物に固溶しており、チタンおよびジルコニウムが存在し得るいわゆる B サイトに存在している。

このような構成を有する圧電磁器は、例えば、次のようにして製造することができる。

まず、主成分の原料として、例えば、酸化鉛粉末、酸化チタン粉末、酸化ジルコニウム粉末、酸化亜鉛粉末、酸化ニオブ粉末および酸化コバルト粉末を用意する。また、副成分の原料として、例えば、酸化アンチモン粉末、酸化ニオブ粉末および酸化タンタル粉末からなる群のうちの少なくとも 1 種を用意する。なお、これら原料には酸化物でなく、炭酸塩、シュウ酸塩あるいは水酸化物のように焼成により酸化物となるものを用いてもよい。

次いで、これら主成分および副成分の原料を、第 1 の実施の形態と同様にして混合し、800℃～850℃で2時間～8時間仮焼する。続いて、例えば第 1 の実施の形態と同様にして、この仮焼物を粉砕し、造粒・成形したのち、好ましくは 1050℃ 以下、例えば 950℃～1050℃ の低温で 2 時間～6 時間焼成する。そののち、例えば第 1 の実施の形態と同様にして分極する。これにより、上述した圧電磁器が得られる。

このような圧電磁器は、第１の実施の形態と同様に、アクチュエータ、圧電ブザー、発音体およびセンサなどの圧電素子の材料として、特にアクチュエータの材料として好ましく用いられる。

第３図は本実施の形態に係る圧電磁器を用いた圧電素子の一構成例を表すものである。この圧電素子は、第１の実施の形態と同様に、例えば本実施の形態の圧電磁器よりなる複数の圧電層１１と複数の内部電極１２とを交互に積層した積層体１０を備えており、内部電極１２の延長方向には内部電極１２と電気的に接続された一对の端子電極２１、２２がそれぞれ設けられている。但し、この圧電素子は第１の実施の形態と異なり矩形伸び振動を利用するものであるので、端子電極２１、２２は、圧電層１１の積層方向の端面に沿って対向する端子電極２１、２２の方に一部が延長されており、内部電極１２の延長方向の片面を固定して用いる際に、リード線を固定側で接続することができるようになっている。それ以外の構成は第１の実施の形態と同様である。

この圧電素子は、例えば、第１の実施の形態と同様にして製造することができる。

このように本実施の形態によれば、化学式１０に示した酸化物を主成分とし、副成分としてアンチモン、ニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくとも１種を所定量含有するようにしたので、高い圧電歪定数およびキュリー温度を得ることができると共に、特性の経時劣化を抑制することができ、かつ、焼成温度を例えば１０５０℃以下に低くすることができる。よって、例えば第３図に示したような積層型の圧電素子を形成する場合には、内部電極１２にパラジウムの含有量が少ない銀・パラジウム合金などの安価な材料を用いることができる。従って、従来よりも安価で信頼性の高い圧電素子を得ることができる。

〔第３の実施の形態〕

本発明の第３の実施の形態に係る圧電磁器は、化学式１１または化学式１２に示した酸化物を主成分として含有している。

化学式１１において、 A 、 a 、 b 、 c は、 $a + b + c = 1$ 、 $0.99 \leq A \leq 1.005$ 、 $0.05 \leq a \leq 0.25$ 、 $0.35 \leq b \leq 0.50$ 、 $0.38 \leq c \leq 0.48$ をそれぞれ満たす範囲内の値である。（ $Zn_{1/3}Nb_{2/3}$ ）における歪

鉛とニオブとの組成、および酸素の組成は、化学量論的に求めたものであり、化学量論組成からずれていてもよい。

また、化学式 1 2 において、 A 、 B 、 a 、 b 、 c は、 $a + b + c = 1$ 、 $0.9 \leq A \leq 1.005$ 、 $0.005 \leq B \leq 0.1$ 、 $0.05 \leq a \leq 0.25$ 、 $0.35 \leq b \leq 0.50$ 、 $0.38 \leq c \leq 0.48$ をそれぞれ満たす範囲内の値である。 Me は、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群のうちの少なくとも 1 種を表す。酸素の組成は化学量論的に求めたものであり、化学量論組成からずれていてもよい。

化学式 1 1 あるいは化学式 1 2 に示した酸化物はペロブスカイト構造を有しており、鉛およびカルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群のうちの少なくとも 1 種はいわゆる A サイトに位置し、亜鉛、ニオブ、チタンおよびジルコニウムはいわゆる B サイトに位置している。

なお、化学式 1 2 に示した酸化物は、化学式 1 1 に示した酸化物における鉛の一部をカルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群のうちの少なくとも 1 種で置換することにより、圧電歪定数をより向上させることができるようにしたものである。化学式 1 2 における B 、すなわちカルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群のうちの少なくとも 1 種の置換量を 0.005 以上とするのは、 0.005 未満であると圧電歪定数を十分に改善することができず、 0.1 以下とするのは、 0.1 を超えると焼結性が低下してしまい、それにより圧電歪定数および強度が劣化し、キュリー温度も低下してしまうからである。

化学式 1 1 における鉛の組成 A 、あるいは化学式 1 2 における鉛およびカルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群のうちの少なくとも 1 種の組成 A は、焼結性に影響を与える因子である。なお、この組成 A は、いわゆる B サイトに位置する元素、すなわち $[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_2Ti_2Zr_2]$ の組成を 1 とした場合におけるいわゆる A サイトに位置する元素の組成比である。 A を 0.99 以上とするのは、 0.99 未満であると比較的低温での焼成が困難となり、例えば 1050°C 以下の焼成温度では焼結が難しいからである。また、 A を 1.005 以下とするのは、 1.005 を超えると焼結性が低下してしまい、その結果、圧電特性および強度が劣化してしまうからである。

化学式 1 1 あるいは化学式 1 2 における亜鉛およびニオブ ($Zn_{1/3} Nb_{2/3}$) は、特性を保持しつつ、焼成温度を低くするための因子である。亜鉛およびニオブ ($Zn_{1/3} Nb_{2/3}$) の組成 a を 0.05 以上 0.25 以下とするのは、0.05 未満であると焼成温度を低くする効果を十分に得ることができず、0.25 を超えると焼結性に影響を及ぼし、圧電歪定数および強度が低下してしまうからである。

化学式 1 1 あるいは化学式 1 2 におけるチタンの組成 b およびジルコニウムの組成 c は、圧電歪定数を大きくするための因子である。チタンの組成 b を 0.35 以上 0.50 以下とし、ジルコニウムの組成 c を 0.38 以上 0.48 以下とするのは、このようなモルフォトロピック相境界付近において大きな圧電歪定数を得ることができるからである。

この圧電磁器は、また、化学式 1 1 あるいは化学式 1 2 に示した主成分 1 mol の質量に対して、第 1 副成分として、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅からなる群のうちの少なくとも 1 種を、酸化物 (Fe_2O_3 , CoO , NiO , CuO) に換算して 0.01 質量% 以上 0.8 質量% 以下の範囲内で含有している。この第 1 副成分は、焼結性を向上させることにより、焼成温度をより低くすることができるようにするためのものである。第 1 副成分の含有量を、主成分 1 mol の質量に対して、酸化物に換算して 0.01 質量% 以上 0.8 質量% 以下とするのは、0.01 質量% 未満であると焼結性を十分に改善することができず、0.8 質量% を超えると焼結性が逆に低下してしまうからである。

この圧電磁器は、更に、化学式 1 1 あるいは化学式 1 2 に示した主成分 1 mol の質量に対して、第 2 副成分として、アンチモン、ニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくとも 1 種を、酸化物 (Sb_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5) に換算して 0.1 質量% 以上 1.0 質量% 以下の範囲内で含有している。この第 2 副成分は、低い焼成温度を保持しつつ、特性を向上させるためのものである。第 2 副成分の含有量を、主成分 1 mol の質量に対して、酸化物に換算して 0.1 質量% 以上 1.0 質量% 以下とするのは、0.1 質量% 未満であると添加による効果を十分に得ることができず、1.0 質量% を超えると焼結性が低下してしまい、圧電特性および強度が劣化してしまうからである。なお、これら第 1

副成分および第2副成分は主成分の酸化物に固溶しており、チタンおよびジルコニウムが存在し得るいわゆるBサイトに位置している

このような構成を有する圧電磁器は、例えば、第1の実施の形態と同様にして製造することができる。また、この圧電磁器は、第1および第2の実施の形態と同様に、アクチュエータ、圧電ブザー、発音体およびセンサなどの圧電素子の材料として、特にアクチュエータの材料として好ましく用いられる。圧電素子の例は第1および第2の実施の形態において説明した通りである。

このように本実施の形態によれば、化学式11あるいは化学式12に示した酸化物を主成分とし、第1副成分として鉄、コバルト、ニッケルおよび銅からなる群のうちの少なくとも1種を所定量含有すると共に、第2副成分としてアンチモン、ニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくとも1種を所定量含有するようにしたので、大きな圧電歪定数および機械的強度を得ることができると共に、焼成温度を例えば1050℃以下に低くすることができる。よって、例えば積層型の圧電素子を形成する場合には、内部電極にパラジウムの含有量が少ない銀・パラジウム合金などの安価な材料を用いることができ、従来よりも安価で小型の圧電素子を得ることができる。

特に、化学式12に示した酸化物を主成分とすれば、鉛の一部をカルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群のうちの少なくとも1種で置換するようにしたので、より大きな圧電歪定数を得ることができる。

更に、本発明の具体的な実施例について説明する。

[実施例1-1, 1-2]

化学式8に示した酸化物を主成分とし、第1副成分として鉄を含む圧電磁器を作製した。まず、主成分の原料として酸化鉛粉末、酸化チタン粉末、酸化ジルコニウム粉末、酸化亜鉛粉末、酸化ニオブ粉末および酸化マグネシウム粉末を用意すると共に、第1副成分の原料として酸化鉄粉末を用意した。次いで、これら原料を十分に乾燥させ、化学式8および表1に示した組成となるように秤量したのち、ボールミルにより湿式混合し、乾燥して750℃～850℃で2時間～6時間仮焼した。なお、表1において第1副成分の種類は酸化物で示してあり、第1副成分の含有量は、主成分1molの質量に対する値を酸化物に換算したもので

ある。以下に示す表においても、副成分の種類、並びにその含有量については同様の表示である。

続いて、この仮焼物をボールミルにより湿式粉碎し乾燥して仮焼成粉とした。そののち、この仮焼成粉にポリビニールアルコール系のバインダを加えて造粒し、約 196 MPa の圧力で高さ約 11 mm 、直径約 7 mm の円柱状に成形した。成形したのち、この成形体を、大気雰囲気中において、表 1 に示した $900^\circ\text{C} \sim 1050^\circ\text{C}$ の焼成温度で 2 時間～4 時間焼成した。焼成したのち、得られた焼結体を、高さ 7.5 mm 、直径 3 mm の円柱状に加工し、円柱の両端面に銀の電極を形成した。そののち、シリコンオイル中で $2\text{ kV/mm} \sim 2.5\text{ kV/mm}$ の電界を 30 分印加して分極処理を行った。これにより、実施例 1-1, 1-2 の圧電磁器を得た。

得られた実施例 1-1, 1-2 の圧電磁器について、アルキメデス法により密度 ρ_s を求めた。また、インピーダンスアナライザーにより素子静電容量 c 、共振周波数 f_r および反共振周波数 f_a を測定し、それらの結果から圧電歪定数 d_{33} を求めた。それらの結果を表 2 に示す。

本実施例に対する比較例 1-1, 1-2 として、組成および焼成温度を表 1 に示したように変えたことを除き、本実施例と同様にして圧電磁器を作製した。なお、比較例 1-1 は、化学式 8 における A が 0.99 未満のものであり、比較例 1-2 は、 A が 1.01 よりも大きいものである。比較例 1-1, 1-2 についても、本実施例と同様にして、密度 ρ_s および圧電歪定数 d_{33} をそれぞれ測定した。それらの結果を表 2 にあわせて示す。

表 2 に示したように、実施例 1-1, 1-2 によれば、 7.8 Mg/m^3 以上の密度 ρ_s および 550 pC/N 以上の圧電歪定数 d_{33} が共に得られた。これに対して、 A が 0.99 未満の比較例 1-1 では、焼結性が不十分であり、密度 ρ_s および圧電歪定数 d_{33} の測定をすることができず、 A が 1.01 よりも大きい比較例 1-2 では、密度 ρ_s および圧電歪定数 d_{33} のいずれについても不十分な値であった。

すなわち、化学式 8 における A を $0.99 \leq A \leq 1.01$ の範囲内とすれば、焼結性を向上させることができ、 1050°C 以下の低温で焼成しても、圧電歪定

数 d_{33} が 550 pC/N 以上の優れた圧電特性を得られることが分かった。

[実施例 1-3, 1-4]

組成および焼成温度を表 3 に示したように変えたことを除き、実施例 1-1, 1-2 と同様にして圧電磁器を作製した。その際、第 1 副成分としては鉄に代えてニッケルを添加し、その原料には酸化ニッケル粉末を用いた。また、本実施例に対する比較例 1-3, 1-4 として、組成および焼成温度を表 3 に示したように変えたことを除き、本実施例と同様にして圧電磁器を作製した。なお、比較例 1-3 は、化学式 8 における b 、すなわち亜鉛およびニオブ ($Zn_{1/3}Nb_{2/3}$) の組成が零のものであり、比較例 1-4 は、 b が 0.25 よりも大きいものである。

これら実施例 1-3, 1-4 および比較例 1-3, 1-4 についても、実施例 1-1, 1-2 と同様にして、密度 ρ_s および圧電歪定数 d_{33} をそれぞれ測定した。それらの結果を表 4 に示す。

表 4 に示したように、実施例 1-3, 1-4 によれば、 7.8 Mg/m^3 以上の密度 ρ_s および 550 pC/N 以上の圧電歪定数 d_{33} が共に得られた。これに対して、 b が零の比較例 1-3 では、焼結性が不十分であり、密度 ρ_s および圧電歪定数 d_{33} の測定をすることができず、 b が 0.25 よりも大きい比較例 1-4 では、密度 ρ_s および圧電歪定数 d_{33} のいずれについても不十分な値であった。

すなわち、化学式 8 における b を $0.05 \leq b \leq 0.25$ の範囲内とすれば、焼成温度を 1050°C 以下と低くしても、圧電歪定数 d_{33} が 550 pC/N 以上の優れた圧電特性を得られることが分かった。

[実施例 1-5 ~ 1-10]

組成および焼成温度を表 5 に示したように変えたことを除き、実施例 1-1, 1-2 と同様にして圧電磁器を作製した。その際、第 1 副成分としては鉄、コバルト、ニッケルおよび銅からなる群のうちの 1 種以上を添加し、その原料には酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケルおよび酸化銅からなる群のうちの 1 種以上の粉末を用いた。また、本実施例に対する比較例 1-5, 1-6 として、組成および焼成温度を表 5 に示したように変えたことを除き、本実施例と同様にして圧電

磁器を作製した。比較例 1-5 は第 1 副成分を含まないものであり、比較例 1-6 は第 1 副成分であるニッケルの含有量が主成分 1 mol の質量に対して酸化物に換算して 0.8 質量% よりも大きいものである。

これら実施例 1-5 ~ 1-10 および比較例 1-5, 1-6 についても、実施例 1-1, 1-2 と同様にして、密度 ρ_s および圧電歪定数 d_{33} をそれぞれ測定した。それらの結果を表 6 に示す。

表 6 に示したように、実施例 1-5 ~ 1-10 によれば、いずれも 7.8 Mg/m^3 以上の密度 ρ_s および 550 pC/N 以上の圧電歪定数 d_{33} が得られた。これに対して、第 1 副成分を含まない比較例 1-5 および第 1 副成分の含有量が 0.8 質量% よりも大きい比較例 1-6 では、密度 ρ_s および圧電歪定数 d_{33} のいずれについても不十分な値であった。

すなわち、第 1 副成分として鉄、コバルト、ニッケルおよび銅からなる群のうちの少なくとも 1 種を、主成分 1 mol の質量に対して、酸化物に換算して 0.01 質量% 以上 0.8 質量% 以下の範囲内で含有するようにすれば、焼成温度を 1050°C 以下と低くしても、圧電歪定数 d_{33} が 550 pC/N 以上の優れた圧電特性を得られることが分かった。

[実施例 1-11 ~ 1-20]

第 2 副成分を添加すると共に、組成および焼成温度を表 7 に示したように変えたことを除き、実施例 1-1, 1-2 と同様にして圧電磁器を作製した。その際、第 1 副成分としては鉄、コバルト、ニッケルおよび銅からなる群のうちの少なくとも 1 種を添加し、その原料には酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケルおよび酸化銅からなる群の少なくとも 1 種の粉末を用いると共に、第 2 副成分としてはアンチモン、ニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくとも 1 種を添加し、その原料には酸化アンチモン、酸化ニオブおよび酸化タンタルからなる群のうちの少なくとも 1 種の粉末を用いた。

本実施例に対する比較例 1-7 として、組成および焼成温度を表 7 に示したように変えたことを除き、本実施例と同様にして圧電磁器を作製した。比較例 1-7 は第 2 副成分であるアンチモンの含有量が主成分 1 mol の質量に対して酸化物に換算して 1.0 質量% よりも大きいものである。

これら実施例 1-11~1-20 および比較例 1-7 についても、実施例 1-1, 1-2 と同様にして、密度 ρ_s および圧電歪定数 d_{33} をそれぞれ測定した。それらの結果を表 8 に示す。

表 8 に示したように、実施例 1-11~1-20 によれば、いずれも 7.8 M g/m^3 以上の密度 ρ_s および 580 pC/N 以上の圧電歪定数 d_{33} が得られた。これに対して、第 2 副成分の含有量が 1.0 質量% よりも大きい比較例 1-7 では、密度 ρ_s および圧電歪定数 d_{33} のいずれについても不十分な値であった。また、表 2, 表 4 および表 6 と表 8 とを比較すれば分かるように、第 2 副成分を添加した実施例 1-11~1-20 によれば、第 2 副成分を添加していない実施例 1-1~1-10 に比べて、より大きな圧電歪定数 d_{33} を得ることができた。例えば、条件によっては 600 pC/N 以上の圧電歪定数 d_{33} を得ることができた。

すなわち、第 2 副成分としてアンチモン、ニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくとも 1 種を、主成分 1 mol の質量に対して、酸化物に換算して 0.05 質量% 以上 1.0 質量% 以下の範囲内で含有するようにすれば、より圧電歪定数 d_{33} を向上させることができ、焼成温度を 1050°C 以下と低くしても、より優れた圧電特性を得られることが分かった。

[実施例 1-21~1-27]

第 3 副成分を添加すると共に、組成を表 9 に示したように変え、焼成温度を表 10 に示したように低くしたことを除き、実施例 1-6, 1-12, 1-13, 1-15 と同様にして圧電磁器を作製した。その際、第 3 副成分としてはナトリウムおよびカリウムからなる群のうちの少なくとも 1 種を添加し、その原料には炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムからなる群の少なくとも 1 種の粉末を用いた。第 3 副成分以外の組成については、実施例 1-21 は実施例 1-6 と同一であり、実施例 1-22~1-25 は実施例 1-12 と同一であり、実施例 1-26 は実施例 1-13 と同一であり、実施例 1-27 は実施例 1-15 と同一である。

本実施例に対する比較例 1-8 として、組成を表 9 に示したように変え、焼成温度を表 10 に示したように変えたことを除き、本実施例と同様にして圧電磁器

を作製した。比較例 1-8 は第 3 副成分であるカリウムの含有量が主成分 1 mol の質量に対して酸化物に換算して 0.1 質量% よりも大きいものである。また、参考例 1-1 ~ 1-4 として、焼成温度を表 10 に示したように低くしたことを除き、実施例 1-6, 1-12, 1-13, 1-15 と同様にして圧電磁器を作製した。参考例 1-1 は実施例 1-6 に対応し、参考例 1-2 は実施例 1-12 に対応し、参考例 1-3 は実施例 1-13 に対応し、参考例 1-4 は実施例 1-15 に対応している。

これら実施例 1-21 ~ 1-27, 比較例 1-8 および参考例 1-1 ~ 1-4 についても、実施例 1-6, 1-12, 1-13, 1-15 と同様にして、密度 ρ_s および圧電歪定数 d_{33} をそれぞれ測定した。それらの結果を表 10 に示す。

表 10 に示したように、実施例 1-21 ~ 1-27 によれば、いずれも 7.8 Mg/m^3 以上の密度 ρ_s および 560 pC/N 以上の圧電歪定数 d_{33} が得られた。これに対して、第 3 副成分の含有量が 0.1 質量% よりも大きい比較例 1-8 では、焼結異常となり、密度および絶縁抵抗が低下して分極できず、圧電歪定数 d_{33} を測定することができなかった。また、第 3 副成分を添加していない参考例 1-1 ~ 1-4 では、焼成温度を低くしたことにより焼結不足となり、圧電歪定数 d_{33} を測定することができなかった。

すなわち、第 3 副成分としてナトリウムおよびカリウムからなる群のうちの少なくとも 1 種を、主成分 1 mol の質量に対して、酸化物に換算して 0.01 質量% 以上 0.1 質量% 以下の範囲内で含有するようにすれば、焼成温度を 1000°C 以下と更に低くしても、優れた圧電特性を得られることが分かった。

[実施例 2-1, 2-2]

化学式 9 に示した酸化物を主成分とし、組成および焼成温度を化学式 9 および表 11 に示したように変えたことを除き、実施例 1-1, 1-2 と同様にして圧電磁器を作製した。その際、化学式 9 における Me はストロンチウムとし、その原料には炭酸ストロンチウム粉末を用いた。

本実施例に対する比較例 2-1, 2-2 として、組成および焼成温度を表 11 に示したように変えたことを除き、本実施例と同様にして圧電磁器を作製した。なお、比較例 2-1 は、化学式 9 における A が 0.99 未満のものであり、比較

例 2-2 は、A が 1.01 よりも大きいものである。

これら実施例 2-1, 2-2 および比較例 2-1, 2-2 についても、実施例 1-1, 1-2 と同様にして、密度 ρ_s および圧電歪定数 d_{33} をそれぞれ測定した。それらの結果を表 12 に示す。

表 12 に示したように、実施例 2-1, 2-2 によれば、 7.8 Mg/m^3 以上の密度 ρ_s および 600 pC/N 以上の圧電歪定数 d_{33} が共に得られた。これに対して、A が 0.99 未満の比較例 2-1 では、焼結性が不十分であり、密度 ρ_s および圧電歪定数 d_{33} の測定をすることができず、A が 1.01 よりも大きい比較例 2-2 では、密度 ρ_s および圧電歪定数 d_{33} のいずれについても不十分な値であった。また、本実施例 2-1, 2-2 と実施例 1-1, 1-2 と比較すれば分かるように（表 1 および表 2 参照）、鉛の一部をストロンチウムで置換した本実施例 2-1, 2-2 の方が、より大きな圧電歪定数 d_{33} を得ることができた。

すなわち、鉛の一部をストロンチウムで置換するようにすれば、より圧電歪定数 d_{33} を向上させることができると共に、化学式 9 における A を $0.99 \leq A \leq 1.01$ の範囲内とすれば、焼結性を向上させることができ、 1050°C 以下の低温で焼成しても、圧電歪定数 d_{33} が 600 pC/N 以上の優れた圧電特性を得られることが分かった。

[実施例 2-3 ~ 2-5]

組成および焼成温度を表 13 に示したように変えたことを除き、実施例 2-1, 2-2 と同様にして圧電磁器を作製した。すなわち、化学式 9 に示した酸化物を主成分とし、第 1 副成分を添加して、組成および焼成温度を変化させた。その際、化学式 9 における Me はストロンチウム、カルシウムおよびバリウムからなる群のうちのいずれかとし、その原料には炭酸ストロンチウム粉末、炭酸カルシウム粉末および炭酸バリウム粉末からなる群のうちのいずれかを用いた。また、第 1 副成分としては鉄に代えて銅またはニッケルを添加し、その原料には酸化銅粉末または酸化ニッケル粉末を用いた。

本実施例に対する比較例 2-3 として、組成および焼成温度を表 13 に示したように変えたことを除き、本実施例と同様にして圧電磁器を作製した。なお、比

較例 2-3 は、化学式 9 における Me がバリウムであり、その組成 B が 0.1 よりも大きいものである。

これら実施例 2-3 ~ 2-5 および比較例 2-3 についても、実施例 1-1, 1-2 と同様にして、密度 ρ_s および圧電歪定数 d_{33} をそれぞれ測定した。それらの結果を表 14 に示す。

表 14 に示したように、実施例 2-3 ~ 2-5 によれば、いずれも 7.8 Mg/m^3 以上の密度 ρ_s および 570 pC/N 以上の圧電歪定数 d_{33} が得られた。これに対して、B が 0.1 よりも大きい比較例 2-3 では、密度 ρ_s および圧電歪定数 d_{33} のいずれについても不十分な値であった。また、実施例 2-3 ~ 2-5 の結果から分かるように、B の値が大きくなるほど圧電歪定数 d_{33} も大きくなり、極大値を示したのち、B が 0.1 を超えると圧電歪定数 d_{33} は小さくなる傾向が見られた。

すなわち、鉛の一部をストロンチウム、カルシウムおよびバリウムからなる群のうちの少なくとも 1 種で置換し、その置換量、すなわち化学式 9 における B を $0.005 \leq B \leq 0.1$ の範囲内とすれば、圧電歪定数 d_{33} をより向上させることができることが分かった。

[実施例 2-6, 2-7]

第 2 副成分を添加すると共に、組成および焼成温度を表 15 に示したように変えたことを除き、実施例 2-1, 2-2 と同様にして圧電磁器を作製した。すなわち、化学式 9 に示した酸化物を主成分とし、第 1 副成分および第 2 副成分を添加して、組成および焼成温度を変化させた。その際、第 1 副成分としてはニッケルを添加し、その原料には酸化ニッケル粉末を用いると共に、第 2 副成分としてはニオブを添加し、その原料には酸化ニオブ粉末を用いた。

本実施例に対する比較例 2-4, 2-5 として、組成および焼成温度を表 15 に示したように変えたことを除き、本実施例と同様にして圧電磁器を作製した。なお、比較例 2-4 は、化学式 9 における b、すなわち亜鉛およびニオブ ($Zn_{1/3}, Nb_{2/3}$) の組成が零のものであり、比較例 2-5 は、b が 0.25 よりも大きいものである。

これら実施例 2-6, 2-7 および比較例 2-4, 2-5 についても、実施例

1-1, 1-2と同様にして、密度 ρ_s および圧電歪定数 d_{33} をそれぞれ測定した。それらの結果を表16に示す。

表16に示したように、実施例2-6, 2-7によれば、 7.8 Mg/m^3 以上の密度 ρ_s および 600 pC/N 以上の圧電歪定数 d_{33} が共に得られた。これに対して、bが零の比較例2-4では、焼結性が不十分であり、密度 ρ_s および圧電歪定数 d_{33} の測定をすることができず、bが0.25よりも大きい比較例2-5では、密度 ρ_s および圧電歪定数 d_{33} のいずれについても不十分な値であった。

すなわち、化学式9に示した酸化物を主成分として含有する場合においても、化学式8に示した酸化物と同様に、化学式9におけるbを $0.05 \leq b \leq 0.25$ の範囲内とすれば、焼成温度を 1050°C 以下と低くしても、圧電歪定数 d_{33} が 600 pC/N 以上の優れた圧電特性を得られることが分かった。

[実施例2-8~2-13]

組成および焼成温度を表17に示したように変えたことを除き、実施例2-1, 2-2と同様にして圧電磁器を作製した。すなわち、化学式9に示した酸化物を主成分とし、第1副成分を添加して、組成および焼成温度を変化させた。その際、第1副成分としては鉄、コバルト、ニッケルおよび銅からなる群のうちの1種以上を添加し、その原料には酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケルおよび酸化銅からなる群のうちの1種以上の粉末を用いた。

本実施例に対する比較例2-6, 2-7として、組成および焼成温度を表17に示したように変えたことを除き、本実施例と同様にして圧電磁器を作製した。比較例2-6は第1副成分を含まないものであり、比較例2-7は第1副成分であるニッケルの含有量が主成分1molの質量に対して酸化物に換算して0.8質量%よりも大きいものである。

これら実施例2-8~2-13および比較例2-6, 2-7についても、実施例1-1, 1-2と同様にして、密度 ρ_s および圧電歪定数 d_{33} をそれぞれ測定した。それらの結果を表18に示す。

表18に示したように、実施例2-8~2-13によれば、いずれも 7.8 Mg/m^3 以上の密度 ρ_s および 600 pC/N 以上の圧電歪定数 d_{33} が得られた。

。これに対して、第1副成分を含まない比較例2-6では、焼結性が焼結性が不十分であり、密度 ρ_s および圧電歪定数 d_{33} の測定をすることができず、第1副成分の含有量が0.8質量%よりも大きい比較例2-7では、密度 ρ_s および圧電歪定数 d_{33} のいずれについても不十分な値であった。

すなわち、化学式9に示した酸化物を主成分として含有する場合においても、第1副成分として鉄、コバルト、ニッケルおよび銅からなる群のうちの少なくとも1種を、主成分1molの質量に対して、酸化物に換算して0.01質量%以上0.8質量%以下の範囲内で含有するようにすれば、焼成温度を1050℃以下と低くしても、圧電歪定数 d_{33} が600pC/N以上の優れた圧電特性を得られることが分かった。

[実施例2-14~2-20]

第2副成分を添加すると共に、組成および焼成温度を表19に示したように変えたことを除き、実施例2-1、2-2と同様にして圧電磁器を作製した。すなわち、化学式9に示した酸化物を主成分とし、第1副成分および第2副成分を添加して、組成および焼成温度を変化させた。その際、第1副成分としては鉄、コバルト、ニッケルおよび銅からなる群のうちの少なくとも1種を添加し、その原料には酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケルおよび酸化銅からなる群の少なくとも1種の粉末を用いると共に、第2副成分としてはアンチモン、ニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくとも1種を添加し、その原料には酸化アンチモン、酸化ニオブおよび酸化タンタルからなる群のうちの少なくとも1種の粉末を用いた。

本実施例に対する比較例2-8として、組成および焼成温度を表19に示したように変えたことを除き、本実施例と同様にして圧電磁器を作製した。比較例2-8は第2副成分であるアンチモンの含有量が主成分1molの質量に対して酸化物に換算して1.0質量%よりも大きいものである。

これら実施例2-14~2-20および比較例2-8についても、実施例1-1、1-2と同様にして、密度 ρ_s および圧電歪定数 d_{33} をそれぞれ測定した。それらの結果を表20に示す。

表20に示したように、実施例2-14~2-20によれば、いずれも7.8

Mg/m^3 以上の密度 ρ_s および 630 pC/N 以上の圧電歪定数 d_{33} が得られた。これに対して、第2副成分の含有量が 1.0 質量% よりも大きい比較例 2-8 では、密度 ρ_s および圧電歪定数 d_{33} のいずれについても不十分な値であった。また、表 12, 表 14 および表 18 と表 20 とを比較すれば分かるように、第2副成分を添加した実施例 2-14 ~ 2-20 によれば、第2副成分を添加していない実施例 2-1 ~ 2-5 および実施例 2-8 ~ 2-13 に比べてより大きな圧電歪定数 d_{33} を得ることができた。例えば、条件によっては 650 pC/N 以上の圧電歪定数 d_{33} を得ることができた。

すなわち、化学式 9 に示した酸化物を主成分として含有する場合においても、第2副成分としてアンチモン、ニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくとも1種を、主成分 1 mol の質量に対して、酸化物に換算して 0.05 質量% 以上 1.0 質量% 以下の範囲内で含有するようにすれば、より圧電歪定数 d_{33} を向上させることができ、焼成温度を 1050°C 以下と低くしても、より優れた圧電特性を得られることが分かった。

[実施例 2-21 ~ 2-27]

第3副成分を添加すると共に、組成を表 21 に示したように変え、焼成温度を表 22 に示したように低くしたことを除き、実施例 2-13, 2-19 と同様にして圧電磁器を作製した。その際、第3副成分としてはナトリウムおよびカリウムからなる群のうちの少なくとも1種を添加し、その原料には炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムからなる群の少なくとも1種の粉末を用いた。第3副成分以外の組成については、実施例 2-21 は実施例 2-13 と同一であり、実施例 2-22 は実施例 2-19 と同一である。

本実施例に対する参考例 2-1, 2-2 として、焼成温度を表 22 に示したように低くしたことを除き、実施例 2-13, 2-19 と同様にして圧電磁器を作製した。参考例 2-1 は実施例 2-13 に対応し、参考例 2-2 は実施例 2-19 に対応している。

これら実施例 2-21, 2-22 および参考例 2-1, 2-2 についても、実施例 2-13 2-19 と同様にして、密度 ρ_s および圧電歪定数 d_{33} をそれぞれ測定した。それらの結果を表 22 に示す。

表 2 2 に示したように、実施例 2-21, 2-22 によれば、いずれも 7.8 Mg/m^3 以上の密度 ρ_s および 600 pC/N 以上の圧電歪定数 d_{33} が得られた。これに対して、第 3 副成分を添加していない参考例 2-1, 2-2 では、焼成温度を低くしたことにより焼結不足となり、圧電歪定数 d_{33} を測定することができなかった。

すなわち、化学式 9 に示した酸化物を主成分として含有する場合においても、第 3 副成分としてナトリウムおよびカリウムからなる群のうちの少なくとも 1 種を、主成分 1 mol の質量に対して、酸化物に換算して 0.01 質量%以上 0.1 質量%以下の範囲内で含有するようにすれば、焼成温度を 1000°C 以下と更に低くしても、優れた圧電特性を得られることが分かった。

[実施例 3-1, 3-2]

化学式 10 に示した酸化物を主成分とし、副成分としてニオブを含む圧電磁器を作製した。まず、主成分および副成分の原料として酸化鉛粉末、酸化チタン粉末、酸化ジルコニウム粉末、酸化亜鉛粉末、酸化ニオブ粉末および酸化コバルト粉末を用意した。次いで、これら原料を十分に乾燥させ、化学式 10 および表 2 3 に示した組成となるように秤量したのち、ボールミルにより湿式混合し、乾燥して $800^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ で 2 時間～4 時間仮焼した。続いて、この仮焼物をボールミルにより湿式粉砕し乾燥して仮焼成粉とした。そののち、この仮焼成粉にポリビニールアルコール系のバインダを加えて造粒し、約 196 MPa の圧力で一辺が約 20 mm で厚さが 1.5 mm の角板状に成形した。

成形したのち、この成形体を、大気雰囲気中において、表 2 3 に示した $950^\circ\text{C} \sim 1050^\circ\text{C}$ の焼成温度で 2 時間～4 時間焼成した。焼成したのち、得られた焼結体の厚さを 1 mm に加工し、銀の電極を形成した。そののち、電極を形成した焼成体を $12 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 角に加工し、 120°C のシリコンオイル中で 3 kV/mm の電圧を 30 分印加して分極処理を行った。これにより、実施例 3-1, 3-2 の圧電磁器を得た。

得られた実施例 3-1, 3-2 の圧電磁器について、アルキメデス法により密度 ρ_s を求めた。また、インピーダンスアナライザーにより素子静電容量 c 、共振周波数 f_r および反共振周波数 f_a を測定し、それらの結果から圧電歪定数 d

、および機械的品質係数 Q_m を求めた。それらの結果を表24に示す。更に、熱分析装置によりキュリー温度 T_c を測定したところ、実施例3-1、3-2共に、300℃以上の優れた値が得られた。

また、実施例3-1、3-2の圧電磁器について、第3図に示したような積層型の圧電素子を作製した。内部電極12に挟まれた圧電層11の厚さは20 μ m、その積層数は7層とし、縦および横の大きさは縦10mm×横2.5mmとした。内部電極12には銀・パラジウム合金を用いた。

得られた実施例3-1、3-2の圧電素子について、経時劣化として変位量の変化率を求めた。変位量はレーザードップラー式の振動計で測定した。変位量の変化率は、素子作製後に測定した変位量を初期値とし、室温で1000時間放置した後に再び変位量を測定して、初期値に対する放置後の変位量の割合から求めた。特性の判断は、変位量の変化率が $\pm 5\%$ 以下であれば経時劣化が小さく良好と判断し、 $\pm 5\%$ より大きければ劣化が大きく不十分であると判断した。それらの結果も表24に示す。なお、表24では、経時劣化が小さく良好であるものを○で表し、経時劣化が大きく不十分であるものを×で表した。

また、本実施例に対する比較例3-1、3-2として、組成および焼成温度を表23に示したように変えたことを除き、本実施例と同様にして圧電磁器および圧電素子を作製した。なお、比較例3-1は、化学式10における A/B が0.99未満のものであり、比較例3-2は、 A/B が1.005よりも大きいものである。比較例3-1、3-2についても、本実施例と同様にして、密度 ρ_s および圧電歪定数 d_{31} および機械的品質係数 Q_m をそれぞれ測定すると共に、変位量の変化率を求めた。それらの結果を表24にあわせて示す。

表24に示したように、実施例3-1、3-2によれば、いずれも、7.8Mg/m³以上の密度 ρ_s 、200pC/N以上の圧電歪定数 d_{31} および100以下の機械的品質係数 Q_m が得られ、経時劣化も小さかった。これに対して、 A/B が0.99未満の比較例3-1および A/B が1.005よりも大きい比較例3-2では、密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} および機械的品質係数 Q_m のいずれも不十分な値であり、経時劣化も大きかった。

すなわち、化学式10における A/B を $0.99 \leq A/B \leq 1.005$ の範囲

内とするようにすれば、焼結性を向上させることができ、 1050°C 以下の低温で焼成しても、密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} 、機械的品質係数 Q_m およびキュリー温度 T_c のいずれについても優れた値を得ることができ、経時劣化も小さくできることが分かった。

[実施例3-3, 3-4]

組成および焼成温度を表25に示したように変えたことを除き、実施例3-1, 3-2と同様にして圧電磁器および圧電素子を作製した。また、本実施例に対する比較例3-3, 3-4として、組成および焼成温度を表25に示したように変えたことを除き、本実施例と同様にして圧電磁器および圧電素子を作製した。なお、比較例3-3は、化学式10における a 、すなわちコバルトおよびニオブ($\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$)の組成が0.005未満のものであり、比較例3-4は、 a が0.03よりも大きいものである。

これら実施例3-3, 3-4および比較例3-3, 3-4についても、実施例3-1, 3-2と同様にして、密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} および機械的品質係数 Q_m をそれぞれ測定すると共に、変位量の変化率を求めた。それらの結果を表26に示す。また、実施例3-3, 3-4について、実施例3-1, 3-2と同様にしてキュリー温度 T_c を測定したところ、共に 300°C 以上の優れた値が得られた。

表26に示したように、実施例3-3, 3-4によれば、いずれも、 7.8 Mg/m^3 以上の密度 ρ_s 、 200 pC/N 以上の圧電歪定数 d_{31} および100以下の機械的品質係数 Q_m が得られ、経時劣化も小さかった。これに対して、 a が0.005未満の比較例3-3では経時劣化が大きく、 a が0.03より大きい比較例3-4では、密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} および機械的品質係数 Q_m のいずれも不十分な値であった。すなわち、化学式10における a を $0.005 \leq a \leq 0.03$ の範囲内とするようにすれば、密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} 、機械的品質係数 Q_m およびキュリー温度 T_c などの特性を保持しつつ、経時劣化を抑制できることが分かった。

[実施例3-5, 3-6]

組成および焼成温度を表27に示したように変えたことを除き、実施例3-1

、 3-2と同様にして圧電磁器および圧電素子を作製した。また、本実施例に対する比較例3-5、3-6として、組成および焼成温度を表27に示したように変えたことを除き、本実施例と同様にして圧電磁器および圧電素子を作製した。なお、比較例3-5は、化学式10における b 、すなわち亜鉛およびニオブ ($Zn_{1/3}Nb_{2/3}$) の組成が0.05未満のものであり、比較例3-6は、 b が0.2よりも大きいものである。

これら実施例3-5、3-6および比較例3-5、3-6についても、実施例3-1、3-2と同様にして、密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} および機械的品質係数 Q_m をそれぞれ測定すると共に、変位量の変化率を求めた。それらの結果を表28に示す。また、実施例3-5、3-6について、実施例3-1、3-2と同様にしてキュリー温度 T_c を測定したところ、共に300℃以上の優れた値が得られた。

表28に示したように、実施例3-5、3-6によれば、いずれも、7.8 Mg/m³以上の密度 ρ_s 、200 pC/N以上の圧電歪定数 d_{31} および100以下の機械的品質係数 Q_m が得られ、経時劣化も小さかった。これに対して、 b が0.05未満の比較例3-5および b が0.2よりも大きい比較例3-6では、密度 ρ_s および圧電歪定数 d_{31} が不十分であり、経時劣化も大きかった。

すなわち、化学式10における b を $0.05 \leq a \leq 0.2$ の範囲内とするようにすれば、焼成温度を1050℃以下と低くしても、密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} 、機械的品質係数 Q_m およびキュリー温度 T_c について優れた値を得ることができ、経時劣化も小さいことが分かった。

[実施例3-7、3-8]

組成および焼成温度を表29に示したように変えたことを除き、実施例3-1、3-2と同様にして圧電磁器および圧電素子を作製した。なお、実施例3-7、3-8では、副成分としてニオブに代えてアンチモンを添加し、原料には酸化アンチモン粉末を用いた。また、本実施例に対する比較例3-7、3-8として、組成および焼成温度を表29に示したように変えたことを除き、本実施例と同様にして圧電磁器および圧電素子を作製した。比較例3-7は、化学式10における c 、すなわちチタンの組成が0.36未満のものであり、比較例3-8は、

c が 0.49 よりも大きいものである。

これら実施例 3-7, 3-8 および比較例 3-7, 3-8 についても、実施例 3-1, 3-2 と同様にして、密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} および機械的品質係数 Q_m をそれぞれ測定すると共に、変位量の変化率を求めた。それらの結果を表 30 に示す。また、実施例 3-7, 3-8 について、実施例 3-1, 3-2 と同様にしてキュリー温度 T_c を測定したところ、共に 300℃ 以上の優れた値が得られた。

表 30 に示したように、実施例 3-7, 3-8 によれば、いずれも、7.8 Mg/m³ 以上の密度 ρ_s 、200 pC/N 以上の圧電歪定数 d_{31} および 100 以下の機械的品質係数 Q_m が得られ、経時変化も小さかった。これに対して、 c が 0.36 未満の比較例 3-7 および c が 0.49 よりも大きい比較例 3-8 では、圧電歪定数 d_{31} および機械的品質係数 Q_m が不十分であり、経時劣化も大きかった。すなわち、チタンを化学式 10 における c が $0.36 \leq c \leq 0.49$ の範囲内で含むようにすれば、密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} 、機械的品質係数 Q_m およびキュリー温度 T_c について優れた値を得ることができ、経時劣化も小さいことが分かった。

[実施例 3-9, 3-10]

組成および焼成温度を表 31 に示したように変えたことを除き、実施例 3-1, 3-2 と同様にして圧電磁器および圧電素子を作製した。なお、実施例 3-9, 3-10 では、副成分としてニオブに代えてアンチモンまたはタンタルを添加し、原料には酸化アンチモン粉末または酸化タンタル粉末を用いた。また、本実施例に対する比較例 3-9, 3-10 として、組成および焼成温度を表 31 に示したように変えたことを除き、本実施例と同様にして圧電磁器および圧電素子を作製した。比較例 3-9 は、化学式 10 における d 、すなわちジルコニウムの組成が 0.39 未満のものであり、比較例 3-10 は、 d が 0.48 よりも大きいものである。

これら実施例 3-9, 3-10 および比較例 3-9, 3-10 についても、実施例 3-1, 3-2 と同様にして、密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} および機械的品質係数 Q_m をそれぞれ測定すると共に、変位量の変化率を求めた。それらの結果を

表 3 2 に示す。また、実施例 3-9, 3-10 について、実施例 3-1, 3-2 と同様にしてキュリー温度 T_c を測定したところ、共に 300℃以上の優れた値が得られた。

表 3 2 に示したように、実施例 3-9, 3-10 によれば、いずれも、7.8 Mg/m^3 以上の密度 ρ_s 、200 pC/N 以上の圧電歪定数 d_{31} および 100 以下の機械的品質係数 Q_m が得られ、経時変化も小さかった。これに対して、 d が 0.39 未満の比較例 3-9 および d が 0.48 より大きい比較例 3-10 では、密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} および機械的品質係数 Q_m が不十分であり、経時劣化も大きかった。すなわち、ジルコニウムを化学式 10 における d が $0.36 \leq d \leq 0.49$ の範囲内で含むようにすれば、密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} 、機械的品質係数 Q_m およびキュリー温度 T_c について優れた値を得ることができ、経時劣化も小さいことが分かった。

[実施例 3-11~3-16]

組成および焼成温度を表 3 3 に示したように変えたことを除き、実施例 3-1, 3-2 と同様にして圧電磁器および圧電素子を作製した。なお、その際、副成分の種類を表 3 3 に示したように変化させ、原料には酸化アンチモン粉末、酸化タンタル粉末および酸化ニオブ粉末のうちの少なくとも 1 種を用いた。また、本実施例に対する比較例 3-11, 3-12 として、組成および焼成温度を表 3 3 に示したように変えたことを除き、本実施例と同様にして圧電磁器および圧電素子を作製した。比較例 3-11 は副成分を含まないものであり、比較例 3-12 は副成分の含有量が 1.0 質量%よりも大きいものである。なお、比較例 3-12 では、実施例 3-16 と同様に、副成分としてニオブに代えてアンチモンを添加し、原料には酸化アンチモン粉末を用いた。

これら実施例 3-11~3-16 および比較例 3-11, 3-12 についても、実施例 3-1, 3-2 と同様にして、密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} および機械的品質係数 Q_m をそれぞれ測定すると共に、変位量の変化率を求めた。それらの結果を表 3 4 に示す。また、実施例 3-11~3-16 について、実施例 3-1, 3-2 と同様にしてキュリー温度 T_c を測定したところ、いずれも 300℃以上の優れた値が得られた。

表34に示したように、実施例3-11～3-16によれば、いずれも、 7.8 Mg/m^3 以上の密度 ρ_s 、 200 pC/N 以上の圧電歪定数 d_{31} が得られ、経時劣化も小さかった。これに対して、副成分を含まない比較例3-11および副成分の含有量が1.0質量%よりも大きい比較例3-12では、密度 ρ_s および圧電歪定数 d_{31} が不十分であり、経時劣化も大きかった。すなわち、副成分としてアンチモン、ニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくとも1種を、主成分1molの質量に対して、酸化物に換算して0.1質量%以上1.0質量%以下の範囲内で含有するようにすれば、焼成温度を 1050°C 以下と低くしても、密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} 、機械的品質係数 Q_m およびキュリー温度 T_c について優れた値を得ることができ、経時劣化も小さいことが分かった。

[実施例4-1, 4-2]

化学式11に示した酸化物を主成分とし、第1副成分としてニッケル、第2副成分としてアンチモンを含む圧電磁器を作製した。まず、主成分、第1副成分および第2副成分の原料として酸化物粉末を用意した。次いで、これら原料を十分に乾燥させ、化学式11および表35に示した組成となるように秤量したのち、ボールミルにより湿式混合し、乾燥して 800°C ～ 900°C で2時間～4時間仮焼した。続いて、この仮焼物をボールミルにより湿式粉碎し乾燥して仮焼成粉とした。そののち、この仮焼成粉にポリビニールアルコール系のバインダを加えて造粒し、約 196 MPa の圧力で一辺が約 20 mm で厚さが 1.5 mm の角板状に成形した。

成形したのち、この成形体を、大気雰囲気中において、表35に示した 950°C ～ 1050°C の焼成温度で2時間～4時間焼成した。焼成したのち、得られた焼結体の厚さを 1 mm に加工し、銀の電極を形成した。そののち、電極を形成した焼成体を $1.2 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 角に加工し、 120°C のシリコンオイル中で 3 kV/mm の電圧を30分印加して分極処理を行った。これにより、実施例4-1, 4-2の圧電磁器を得た。

得られた実施例4-1, 4-2の圧電磁器について、アルキメデス法により密度 ρ_s を求めた。また、インピーダンスアナライザーにより素子静電容量 c 、共振周波数 f_r および反共振周波数 f_a を測定し、それらの結果から圧電歪定数 d

d_{31} を求めた。更に、同様にして焼成した圧電磁器を研磨および切断して厚さが0.6 mmの2 mm×4 mm角に加工したのち、精密荷重測定装置により抗折強度をJIS (R 1 6 0 1)に従って測定した。その際の測定条件は、支点間距離を2.0 mm、荷重速度を0.5 mm/minとした。それらの結果を表36に示す。なお、抗折強度の結果は88 Mpaよりも大きいものを良好と判断して○で表し、それ以下のものは×で表した。

また、本実施例に対する比較例4-1, 4-2として、組成および焼成温度を表35に示したように変えたことを除き、本実施例と同様にして圧電磁器を作製した。なお、比較例4-1は、化学式11におけるAが0.99未満のものであり、比較例4-2は、Aが1.005よりも大きいものである。比較例4-1, 4-2についても、本実施例と同様にして、密度 ρ_s および圧電歪定数 d_{31} および抗折強度をそれぞれ測定した。それらの結果を表36にあわせて示す。

表36に示したように、実施例4-1, 4-2によれば、いずれも、7.8 Mg/m³以上の密度 ρ_s 、200 pC/N以上の圧電歪定数 d_{31} および良好な抗折強度が得られた。これに対して、Aが0.99未満の比較例4-1およびAが1.005よりも大きい比較例4-2では、密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} および抗折強度のいずれも不十分な値であった。すなわち、化学式11におけるAを0.99 \leq A \leq 1.005の範囲内とするようにすれば、焼結性を向上させることができ、1050℃以下の低温で焼成しても、密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} および抗折強度のいずれについても優れた値を得ることができることが分かった。

[実施例4-3, 4-4]

組成および焼成温度を表37に示したように変えたことを除き、実施例4-1, 4-2と同様にして圧電磁器を作製した。また、本実施例に対する比較例4-3, 4-4として、組成および焼成温度を表37に示したように変えたことを除き、本実施例と同様にして圧電磁器を作製した。なお、比較例4-3は、化学式11におけるa、すなわち亜鉛およびニオブ($Zn_{1/3}Nb_{2/3}$)の組成が0.05未満のものであり、比較例4-4は、aが0.25よりも大きいものである。これら実施例4-3, 4-4および比較例4-3, 4-4についても、実施例4-1, 4-2と同様にして、密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} および抗折強度をそれ

ぞれ測定した。それらの結果を表 3 8 に示す。

表 3 8 に示したように、実施例 4-3, 4-4 によれば、いずれも、 7.8 Mg/m^3 以上の密度 ρ_s 、 200 pC/N 以上の圧電歪定数 d_{31} および良好な抗折強度が得られた。これに対して、 a が 0.05 未満の比較例 4-3 では密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} および抗折強度のいずれも不十分であり、 a が 0.25 より大きい比較例 4-4 では、密度 ρ_s および圧電歪定数 d_{31} が小さかった。すなわち、化学式 11 における a を $0.05 \leq a \leq 0.25$ の範囲内とするようにすれば、焼成温度を 1050°C 以下と低くしても、密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} および抗折強度について優れた特性を得られることが分かった。

[実施例 4-5, 4-6]

組成および焼成温度を表 3 9 に示したように変えたことを除き、実施例 4-1, 4-2 と同様にして圧電磁器を作製した。実施例 4-5 は実施例 4-4 と組成および焼成温度が同一のものである。また、本実施例に対する比較例 4-5, 4-6 として、組成および焼成温度を表 3 9 に示したように変えたことを除き、本実施例と同様にして圧電磁器を作製した。比較例 4-5 は、化学式 11 における b 、すなわちチタンの組成が 0.35 未満のものであり、比較例 4-6 は、 b が 0.50 よりも大きいものである。これら実施例 4-5, 4-6 および比較例 4-5, 4-6 についても、実施例 4-1, 4-2 と同様にして、密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} および抗折強度をそれぞれ測定した。それらの結果を表 4 0 に示す。

表 4 0 に示したように、実施例 4-5, 4-6 によれば、いずれも、 7.8 Mg/m^3 以上の密度 ρ_s 、 200 pC/N 以上の圧電歪定数 d_{31} および良好な抗折強度が得られた。これに対して、 b が 0.35 未満の比較例 4-5 および b が 0.50 よりも大きい比較例 4-6 では、圧電歪定数 d_{31} が不十分であった。すなわち、チタンを化学式 11 における b が $0.35 \leq b \leq 0.50$ の範囲内で含むようにすれば、密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} および抗折強度について優れた値を得られることが分かった。

[実施例 4-7, 4-8]

組成および焼成温度を表 4 1 に示したように変えたことを除き、実施例 4-1, 4-2 と同様にして圧電磁器を作製した。また、本実施例に対する比較例 4-

7, 4-8として、組成および焼成温度を表41に示したように変えたことを除き、本実施例と同様にして圧電磁器を作製した。比較例4-7は、化学式11における c 、すなわちジルコニウムの組成が0.38未満のものであり、比較例4-8は、 c が0.48よりも大きいものである。これら実施例4-7, 4-8および比較例4-7, 4-8についても、実施例4-1, 4-2と同様にして、密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} および抗折強度をそれぞれ測定した。それらの結果を表42に示す。

表42に示したように、実施例4-7, 4-8によれば、いずれも、 7.8 Mg/m^3 以上の密度 ρ_s 、 200 pC/N 以上の圧電歪定数 d_{31} および良好な抗折強度が得られた。これに対して、 c が0.38未満の比較例4-7および c が0.48より大きい比較例4-8では、圧電歪定数 d_{31} 不十分であった。すなわち、ジルコニウムを化学式11における c が $0.38 \leq c \leq 0.48$ の範囲内で含むようにすれば、密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} および抗折強度について優れた値を得られることが分かった。

[実施例4-9, 4-10]

組成および焼成温度を表43に示したように変えたことを除き、実施例4-1, 4-2と同様にして圧電磁器を作製した。実施例4-9は実施例4-8と組成および焼成温度が同一のものである。また、本実施例に対する比較例4-9, 4-10として、組成および焼成温度を表43に示したように変えたことを除き、本実施例と同様にして圧電磁器を作製した。比較例4-9は第1副成分を含まないものであり、比較例4-10は第1副成分の含有量が0.8質量%よりも大きいものである。これら実施例4-9, 4-10および比較例4-9, 4-10についても、実施例4-1, 4-2と同様にして、密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} および抗折強度をそれぞれ測定した。それらの結果を表44に示す。

表44に示したように、実施例4-9, 4-10によれば、いずれも、 7.8 Mg/m^3 以上の密度 ρ_s 、 200 pC/N 以上の圧電歪定数 d_{31} および良好な抗折強度が得られた。これに対して、第1副成分を含まない比較例4-9および第1副成分の含有量が0.8質量%よりも大きい比較例4-10では、密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} および抗折強度のいずれも不十分であった。すなわち、第1副

成分を、主成分 1 mol の質量に対して、酸化物に換算して 0.01 質量%以上 0.8 質量%以下の範囲内で含有するようにすれば、焼成温度を 1050℃以下と低くしても、密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} および抗折強度について優れた値を得られることが分かった。

[実施例 4-11, 4-12]

組成および焼成温度を表 45 に示したように変えたことを除き、実施例 4-1, 4-2 と同様にして圧電磁器を作製した。実施例 4-11 は実施例 4-6 と組成および焼成温度が同一であり、実施例 4-12 は実施例 4-7 と組成および焼成温度が同一のものである。また、本実施例に対する比較例 4-11, 4-12 として、組成および焼成温度を表 45 に示したように変えたことを除き、本実施例と同様にして圧電磁器を作製した。比較例 4-11 は第 2 副成分を含まないものであり、比較例 4-12 は第 2 副成分の含有量が 1.0 質量%よりも大きいものである。これら実施例 4-11, 4-12 および比較例 4-11, 4-12 についても、実施例 4-1, 4-2 と同様にして、密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} および抗折強度をそれぞれ測定した。それらの結果を表 46 に示す。

表 46 に示したように、実施例 4-11, 4-12 によれば、いずれも、7.8 Mg/m³ 以上の密度 ρ_s 、200 pC/N 以上の圧電歪定数 d_{31} および良好な抗折強度が得られた。これに対して、第 2 副成分を含まない比較例 4-11 および第 2 副成分の含有量が 1.0 質量%よりも大きい比較例 4-12 では、圧電歪定数 d_{31} および抗折強度が不十分であった。すなわち、第 2 副成分を、主成分 1 mol の質量に対して、酸化物に換算して 0.01 質量%以上 0.8 質量%以下の範囲内で含有するようにすれば、焼成温度を 1050℃以下と低くしても、圧電歪定数 d_{31} および抗折強度について優れた値を得られることが分かった。

[実施例 4-13 ~ 4-16]

組成および焼成温度を表 47 に示したように変えたことを除き、実施例 4-1, 4-2 と同様にして圧電磁器を作製した。これら実施例 4-13 ~ 4-16 についても、実施例 4-1, 4-2 と同様にして、密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} および抗折強度をそれぞれ測定した。それらの結果を表 48 に示す。

表 48 に示したように、実施例 4-13 ~ 4-16 によれば、いずれも、7.

8 Mg/m^3 以上の密度 ρ_s 、 200 pC/N 以上の圧電歪定数 d_{31} および良好な抗折強度が得られた。すなわち、第 1 副成分として鉄、コバルト、ニッケルおよび銅からなる群のうちの少なくとも 1 種を含むようにしても、第 2 副成分としてアンチモン、ニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくとも 1 種を含むようにしても、同様の結果を得られることが分かった。

[実施例 5-1, 5-2]

化学式 12 に示した酸化物を主成分とし、組成および焼成温度を化学式 12 および表 49 に示したように変えたことを除き、実施例 4-1, 4-2 と同様にして圧電磁器を作製した。その際、化学式 12 における Me の原料には炭酸塩を用いた。また、本実施例に対する比較例 5-1, 5-2 として、組成および焼成温度を表 49 に示したように変えたことを除き、本実施例と同様にして圧電磁器を作製した。なお、比較例 5-1 は、化学式 12 における A が 0.99 未満のものであり、比較例 5-2 は、A が 1.005 よりも大きいものである。これら実施例 5-1, 5-2 および比較例 5-1, 5-2 についても、実施例 4-1, 4-2 と同様にして、密度 ρ_s および圧電歪定数 d_{31} および抗折強度をそれぞれ測定した。それらの結果を表 50 に示す。

表 50 に示したように、実施例 5-1, 5-2 によれば、いずれも、 7.8 Mg/m^3 以上の密度 ρ_s 、 200 pC/N 以上の圧電歪定数 d_{31} および良好な抗折強度が得られた。これに対して、A が 0.99 未満の比較例 5-1 および A が 1.005 よりも大きい比較例 5-2 では、密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} および抗折強度のいずれも不十分な値であった。すなわち、化学式 12 における A を $0.99 \leq A \leq 1.005$ の範囲内とすれば、焼結性を向上させることができ、 1050°C 以下の低温で焼成しても、密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} および抗折強度のいずれについても優れた値を得ることができることが分かった。

[実施例 5-3, 5-4]

組成および焼成温度を表 51 に示したように変えたことを除き、実施例 5-1, 5-2 と同様にして圧電磁器を作製した。また、本実施例に対する比較例 5-3 として、組成および焼成温度を表 51 に示したように変えたことを除き、本実施例と同様にして圧電磁器を作製した。なお、比較例 5-3 は、化学式 12 にお

けるMeがバリウムであり、その組成Bが0.1よりも大きいものである。これら実施例5-3, 5-4および比較例5-3についても、実施例4-1, 4-2と同様にして、密度 ρ_s および圧電歪定数 d_{31} をそれぞれ測定した。それらの結果を表5-2に示す。

表5-2に示したように、実施例5-3, 5-4によれば、いずれも7.8 Mg/m³以上の密度 ρ_s 、200 pC/N以上の圧電歪定数 d_{31} および良好な抗折強度が得られた。これに対して、Bが0.1よりも大きい比較例5-3では、密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} および抗折強度のいずれについても不十分な値であった。また、実施例5-3と実施例4-3とを比較すれば分かるように（表3-7および表3-8参照）、鉛の一部をカルシウムで置換した実施例5-3の方が、より大きな圧電歪定数 d_{31} を得ることができた。

すなわち、鉛の一部をストロンチウム、カルシウムまたはバリウムで置換し、その置換量、すなわち化学式1-2におけるBを $0.005 \leq B \leq 0.1$ の範囲内とすれば、圧電歪定数 d_{31} をより向上させることができることが分かった。

〔実施例5-5, 5-6〕

組成および焼成温度を表5-3に示したように変えたことを除き、実施例5-1, 5-2と同様にして圧電磁器を作製した。実施例5-5は実施例5-3と組成および焼成温度が同一のものである。また、本実施例に対する比較例5-4, 5-5として、組成および焼成温度を表5-3に示したように変えたことを除き、本実施例と同様にして圧電磁器を作製した。なお、比較例5-4は、化学式1-2におけるa、すなわち亜鉛およびニオブ（ $Zn_{1/3}$, $Nb_{2/3}$ ）の組成が0.05未満のものであり、比較例5-5は、aが0.25よりも大きいものである。これら実施例5-5, 5-6および比較例5-4, 5-5についても、実施例4-1, 4-2と同様にして、密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} および抗折強度をそれぞれ測定した。それらの結果を表5-4に示す。

表5-4に示したように、実施例5-5, 5-6によれば、いずれも、7.8 Mg/m³以上の密度 ρ_s 、200 pC/N以上の圧電歪定数 d_{31} および良好な抗折強度が得られた。これに対して、aが0.05未満の比較例5-4では密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} および抗折強度のいずれも不十分であり、aが0.25より

大きい比較例 5-5 では、密度 ρ_s および圧電歪定数 d_{31} が小さかった。すなわち、化学式 12 における a を $0.05 \leq a \leq 0.25$ の範囲内とするようにすれば、焼成温度を 1050°C 以下と低くしても、密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} および抗折強度について優れた特性を得られることが分かった。

【実施例 5-7, 5-8】

組成および焼成温度を表 55 に示したように変えたことを除き、実施例 5-1, 5-2 と同様にして圧電磁器を作製した。実施例 5-7 は実施例 5-6 と組成および焼成温度が同一のものである。また、本実施例に対する比較例 5-6, 5-7 として、組成および焼成温度を表 55 に示したように変えたことを除き、本実施例と同様にして圧電磁器を作製した。比較例 5-6 は、化学式 12 における b 、すなわちチタンの組成が 0.35 未満のものであり、比較例 5-7 は、 b が 0.50 よりも大きいものである。これら実施例 5-7, 5-8 および比較例 5-6, 5-7 についても、実施例 4-1, 4-2 と同様にして、密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} および抗折強度をそれぞれ測定した。それらの結果を表 56 に示す。

表 56 に示したように、実施例 5-7, 5-8 によれば、いずれも、 7.8 Mg/m^3 以上の密度 ρ_s 、 200 pC/N 以上の圧電歪定数 d_{31} および良好な抗折強度が得られた。これに対して、 b が 0.35 未満の比較例 5-6 および b が 0.50 よりも大きい比較例 5-7 では、圧電歪定数 d_{31} が不十分であった。すなわち、チタンを化学式 12 における b が $0.35 \leq b \leq 0.50$ の範囲内で含むようにすれば、密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} および抗折強度について優れた値を得られることが分かった。

【実施例 5-9, 5-10】

組成および焼成温度を表 57 に示したように変えたことを除き、実施例 5-1, 5-2 と同様にして圧電磁器を作製した。また、本実施例に対する比較例 5-8, 5-9 として、組成および焼成温度を表 57 に示したように変えたことを除き、本実施例と同様にして圧電磁器を作製した。比較例 5-8 は、化学式 12 における c 、すなわちジルコニウムの組成が 0.38 未満のものであり、比較例 5-9 は、 c が 0.48 よりも大きいものである。これら実施例 5-9, 5-10 および比較例 5-8, 5-9 についても、実施例 4-1, 4-2 と同様にして、

密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} および抗折強度をそれぞれ測定した。それらの結果を表 58 に示す。

表 58 に示したように、実施例 5-9, 5-10 によれば、いずれも、 7.8 Mg/m^3 以上の密度 ρ_s 、 200 pC/N 以上の圧電歪定数 d_{31} および良好な抗折強度が得られた。これに対して、 c が 0.38 未満の比較例 5-8 および c が 0.48 より大きい比較例 5-9 では、圧電歪定数 d_{31} 不十分であった。すなわち、ジルコニウムを化学式 12 における c が $0.38 \leq c \leq 0.48$ の範囲内で含むようにすれば、密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} および抗折強度について優れた値を得られることが分かった。

〔実施例 5-11, 5-12〕

組成および焼成温度を表 59 に示したように変えたことを除き、実施例 5-1, 5-2 と同様にして圧電磁器を作製した。実施例 5-11 は実施例 5-10 と組成および焼成温度が同一のものである。また、本実施例に対する比較例 5-10, 5-11 として、組成および焼成温度を表 59 に示したように変えたことを除き、本実施例と同様にして圧電磁器を作製した。比較例 5-10 は第 1 副成分を含まないものであり、比較例 5-11 は第 1 副成分の含有量が 0.8 質量% よりも大きいものである。これら実施例 5-11, 5-12 および比較例 5-10, 5-11 についても、実施例 4-1, 4-2 と同様にして、密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} および抗折強度をそれぞれ測定した。それらの結果を表 60 に示す。

表 60 に示したように、実施例 5-11, 5-12 によれば、いずれも、 7.8 Mg/m^3 以上の密度 ρ_s 、 200 pC/N 以上の圧電歪定数 d_{31} および良好な抗折強度が得られた。これに対して、第 1 副成分を含まない比較例 5-10 および第 1 副成分の含有量が 0.8 質量% よりも大きい比較例 5-11 では、密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} および抗折強度のいずれも不十分であった。すなわち、第 1 副成分を、主成分 1 mol の質量に対して、酸化物に換算して 0.01 質量% 以上 0.8 質量% 以下の範囲内で含有するようにすれば、焼成温度を 1050°C 以下と低くしても、密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} および抗折強度について優れた値を得られることが分かった。

〔実施例 5-13, 5-14〕

組成および焼成温度を表 6 1 に示したように変えたことを除き、実施例 5-1, 5-2 と同様にして圧電磁器を作製した。実施例 5-13 は実施例 5-8 と組成および焼成温度が同一であり、実施例 5-14 は実施例 5-9 と組成および焼成温度が同一のものである。また、本実施例に対する比較例 5-12, 5-13 として、組成および焼成温度を表 6 1 に示したように変えたことを除き、本実施例と同様にして圧電磁器を作製した。比較例 5-12 は第 2 副成分を含まないものであり、比較例 5-13 は第 2 副成分の含有量が 1.0 質量% よりも大きいものである。これら実施例 5-13, 5-14 および比較例 5-12, 5-13 についても、実施例 4-1, 4-2 と同様にして、密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} および抗折強度をそれぞれ測定した。それらの結果を表 6 2 に示す。

表 6 2 に示したように、実施例 5-13, 5-14 によれば、いずれも、7.8 Mg/m³ 以上の密度 ρ_s 、200 pC/N 以上の圧電歪定数 d_{31} および良好な抗折強度が得られた。これに対して、第 2 副成分を含まない比較例 5-12 および第 2 副成分の含有量が 1.0 質量% よりも大きい比較例 5-13 では、圧電歪定数 d_{31} および抗折強度が不十分であった。すなわち、第 2 副成分を、主成分 1 mol の質量に対して、酸化物に換算して 0.01 質量% 以上 0.8 質量% 以下の範囲内で含有するようにすれば、焼成温度を 1050℃ 以下と低くしても、圧電歪定数 d_{31} および抗折強度について優れた値を得られることが分かった。

[実施例 5-15 ~ 5-19]

組成および焼成温度を表 6 3 に示したように変えたことを除き、実施例 5-1, 5-2 と同様にして圧電磁器を作製した。これら実施例 5-15 ~ 5-19 についても、実施例 4-1, 4-2 と同様にして、密度 ρ_s 、圧電歪定数 d_{31} および抗折強度をそれぞれ測定した。それらの結果を表 6 4 に示す。

表 6 4 に示したように、実施例 5-15 ~ 5-19 によれば、いずれも、7.8 Mg/m³ 以上の密度 ρ_s 、200 pC/N 以上の圧電歪定数 d_{31} および良好な抗折強度が得られた。すなわち、鉛の一部をストロンチウム、カルシウムおよびバリウムからなる群のうちの少なくとも 1 種で置換しても、第 1 副成分として鉄、コバルト、ニッケルおよび銅からなる群のうちの少なくとも 1 種を含むようにしても、第 2 副成分としてアンチモン、ニオブおよびタンタルからなる群のう

ちの少なくとも1種を含むようにしても、同様の結果を得られることが分かった。

なお、上記実施例では、いくつかの例を挙げて具体的に説明したが、主成分および副成分の組成を変化させても、上記実施の形態で説明した範囲内であれば、同様の結果を得ることができる。

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は、上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形することができる。例えば、上記第1の実施の形態および実施例1-1~1-27, 2-1~2-22では、化学式8あるいは化学式9に示した主成分と、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅からなる群のうちの少なくとも1種の第1副成分と、必要に応じてアンチモン、ニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくとも1種の第2副成分と、必要に応じてナトリウムおよびカリウムからなる群のうちの少なくとも1種の第3副成分とを含有する場合について説明したが、これらに加えて、他の成分を含んでいてもよい。その場合、その他の成分は、上記第1副成分、第2副成分および第3副成分と同様に主成分に固溶していてもよく、固溶していなくてもよい。

また、上記第2の実施の形態および実施例3-1~3-16では、化学式10に示した主成分と、アンチモン、ニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくとも1種の副成分とを含有する場合について説明したが、これらに加えて、他の成分を含んでいてもよい。その場合、その他の成分は、上記副成分と同様に主成分に固溶していてもよく、固溶していなくてもよい。

更に、上記第3の実施の形態および実施例4-1~4-12, 5-1~5-14では、化学式11あるいは化学式12に示した主成分と、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅からなる群のうちの少なくとも1種の第1副成分と、アンチモン、ニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくとも1種の第2副成分とを含有する場合について説明したが、これらに加えて、他の成分を含んでいてもよい。その場合、その他の成分は、上記第1副成分および第2副成分と同様に主成分に固溶していてもよく、固溶していなくてもよい。

加えて、上記実施の形態では、積層型の圧電素子について説明したが、単板型

などの他の構造を有する圧電素子についても同様に本発明を適用することができる。

以上説明したように、本発明に係る圧電磁器、または圧電素子によれば、化学式 1 または化学式 2 に示した酸化物を主成分とし、第 1 副成分として鉄、コバルト、ニッケルおよび銅からなる群のうちの少なくとも 1 種を所定量含有するようにしたので、大きな圧電歪定数を得ることができると共に、焼成温度を例えば 1050℃以下に低くすることができる。よって、例えば積層型の圧電素子を形成する場合には、内部電極にパラジウムの含有量が少ない銀・パラジウム合金などの安価な材料を用いることができ、従来よりも安価で小型の圧電素子を得ることができる。

特に、本発明の一局面に係る圧電磁器、または圧電素子によれば、鉛の一部をカルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群のうちの少なくとも 1 種で置換した化学式 2 に示した酸化物を主成分として含有するようにしたので、より大きな圧電歪定数を得ることができる。

また、本発明の他の一局面に係る圧電磁器、または圧電素子によれば、第 2 副成分としてアンチモン、ニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくとも 1 種を所定量含有するようにしたので、焼成温度を低く保ちつつ、特性をより向上させることができる。

更に、本発明の他の一局面に係る圧電磁器、または圧電素子によれば、第 3 副成分としてナトリウムおよびカリウムからなる群のうちの少なくとも 1 種を所定量含有するようにしたので、焼成温度をより低く例えば 1000℃以下にすることができる。

加えて、本発明の他の一局面に係る圧電磁器の製造方法によれば、主成分を構成する元素と共に、第 1 副成分である鉄、コバルト、ニッケルおよび銅からなる群のうちの少なくとも 1 種を所定量含有する混合物を焼成するようにしたので、本発明の圧電磁器を容易に得ることができる。

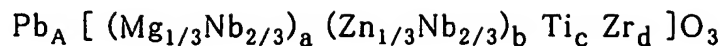
更にまた、本発明の他の一局面に係る圧電磁器、または圧電素子によれば、化学式 5 に示した酸化物を主成分とし、副成分としてアンチモン、ニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくとも 1 種を所定量含有するようにしたので、高

い圧電歪定数およびキュリー温度を得ることができると共に、特性の経時劣化を抑制することができ、かつ、焼成温度を低くすることができる。よって、例えば積層型の圧電素子を形成する場合には、内部電極にパラジウムの含有量が少ない銀・パラジウム合金などの安価な材料を用いることができる。従って、従来よりも安価でかつ高い信頼性を得ることができる。

加えてまた、本発明の他の一局面に係る圧電磁器、または圧電素子によれば、化学式 6 または化学式 7 に示した酸化物を主成分とし、第 1 副成分として鉄、コバルト、ニッケルおよび銅からなる群のうちの少なくとも 1 種を所定量含有し、第 2 副成分としてアンチモン、ニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくとも 1 種を所定量含有するようにしたので、大きな圧電歪定数および機械的強度を得ることができると共に、焼成温度を例えば 1050℃以下に低くすることができる。よって、例えば積層型の圧電素子を形成する場合には、内部電極にパラジウムの含有量が少ない銀・パラジウム合金などの安価な材料を用いることができ、従来よりも安価で小型の圧電素子を得ることができる。

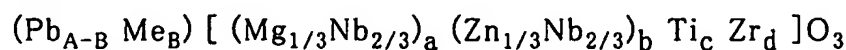
以上の説明に基づき、本発明の種々の態様や変形例を実施可能であることは明らかである。したがって、以下のクレームの均等の範囲において、上記の詳細な説明における態様以外の態様で本発明を実施することが可能である。

(化学式1)



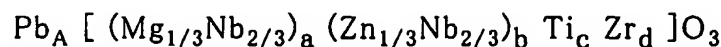
$$\left(\begin{array}{l} \text{式中、} A, a, b, c, d \text{は、} a+b+c+d=1, 0.99 \leq A \leq 1.01, \\ 0.15 \leq a+b \leq 0.5, 0.05 \leq b \leq 0.25, 0.2 \leq c \leq 0.5, 0.15 \\ \leq d \leq 0.6 \text{をそれぞれ満たす範囲内の値である。} \end{array} \right)$$

(化学式2)



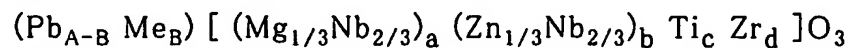
$$\left(\begin{array}{l} \text{式中、} A, B, a, b, c, d \text{は、} a+b+c+d=1, 0.99 \leq A \leq 1.01, \\ 0.005 \leq B \leq 0.1, 0.15 \leq a+b \leq 0.5, 0.05 \leq b \leq 0.25, \\ 0.2 \leq c \leq 0.5, 0.15 \leq d \leq 0.6 \text{をそれぞれ満たす範囲内の値で} \\ \text{ある。Meは、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群の} \\ \text{うちの少なくとも1種を表す。} \end{array} \right)$$

(化学式3)



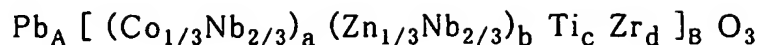
$$\left(\begin{array}{l} \text{式中、} A, a, b, c, d \text{は、} a+b+c+d=1, 0.99 \leq A \leq 1.01, \\ 0.15 \leq a+b \leq 0.5, 0.05 \leq b \leq 0.25, 0.2 \leq c \leq 0.5, \\ 0.15 \leq d \leq 0.6 \text{をそれぞれ満たす範囲内の値である。} \end{array} \right)$$

(化学式4)



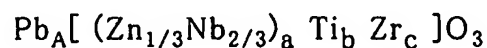
$$\left(\begin{array}{l} \text{式中、} A, B, a, b, c, d \text{は、} a+b+c+d=1, 0.99 \leq A \leq 1.01, \\ 0.005 \leq B \leq 0.1, 0.15 \leq a+b \leq 0.5, 0.05 \leq b \leq 0.25, \\ 0.2 \leq c \leq 0.5, 0.15 \leq d \leq 0.6 \text{をそれぞれ満たす範囲内の値で} \\ \text{ある。Meは、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群の} \\ \text{うちの少なくとも1種を表す。} \end{array} \right)$$

(化学式5)



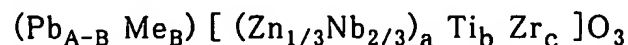
$$\left(\begin{array}{l} \text{式中、} A, B, a, b, c, d \text{は、} a+b+c+d=1, 0.99 \leq A/B \leq \\ 1.005, 0.005 \leq a \leq 0.03, 0.05 \leq b \leq 0.2, 0.36 \leq c \leq \\ 0.49, 0.39 \leq d \leq 0.48 \text{をそれぞれ満たす範囲内の値である。} \end{array} \right)$$

(化学式6)



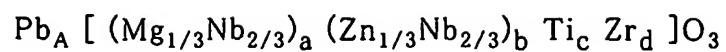
$$\left(\begin{array}{l} \text{式中、} A, a, b, c \text{は、} a+b+c=1, 0.99 \leq A \leq 1.005, 0.05 \leq \\ a \leq 0.25, 0.35 \leq b \leq 0.50, 0.38 \leq c \leq 0.48 \text{をそれぞれ満た} \\ \text{す範囲内の値である。} \end{array} \right)$$

(化学式7)

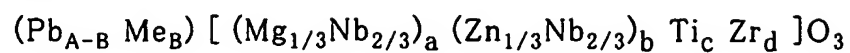


$$\left(\begin{array}{l} \text{式中、} A, B, a, b, c \text{は、} a+b+c=1, 0.99 \leq A \leq 1.005, \\ 0.05 \leq B \leq 0.1, 0.05 \leq a \leq 0.25, 0.35 \leq b \leq 0.50, \\ 0.38 \leq c \leq 0.48 \text{をそれぞれ満たす範囲内の値である。Meは、カルシ} \\ \text{ウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群のうちの少なくとも1種} \\ \text{を表す。} \end{array} \right)$$

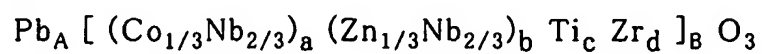
(化学式 8)



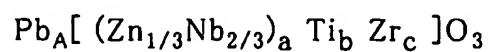
(化学式 9)



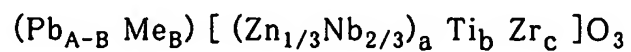
(化学式 10)



(化学式 11)



(化学式 12)



(表 1)

	組成								焼成温度 (℃)	
	A (mol)	a+b (mol)	b (mol)	c (mol)	d (mol)	第1副成分		第2副成分		
						種類	含有量 (質量%)	種類		含有量 (質量%)
実施例 1-1	0.99	0.26	0.12	0.376	0.364	Fe ₂ O ₃	0.3	—	0	1050
実施例 1-2	1.01	0.26	0.12	0.384	0.356	Fe ₂ O ₃	0.3	—	0	1010
比較例 1-1	0.98	0.26	0.12	0.376	0.364	Fe ₂ O ₃	0.3	—	0	1050
比較例 1-2	1.02	0.26	0.12	0.384	0.356	Fe ₂ O ₃	0.3	—	0	1010

(表 2)

	密度 ρ_s (Mg/m ³)	圧電歪定数 d_{33} (pC/N)
実施例 1-1	7.80	550
実施例 1-2	7.81	560
比較例 1-1	7.18	測定不能
比較例 1-2	7.50	410

(表 3)

	組成									焼成温度 (℃)
	A (mol)	a+b (mol)	b (mol)	c (mol)	d (mol)	第1副成分		第2副成分		
						種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	
実施例 1-3	1.00	0.26	0.05	0.382	0.358	NiO	0.4	—	0	1050
実施例 1-4	1.00	0.40	0.25	0.310	0.290	NiO	0.4	—	0	1010
比較例 1-3	1.00	0.26	0	0.384	0.356	NiO	0.4	—	0	1050
比較例 1-4	1.00	0.40	0.30	0.310	0.290	NiO	0.4	—	0	1050

(表 4)

	密度 ρ_s (Mg/m ³)	圧電歪定数 d_{33} (pC/N)
実施例 1-3	7.80	550
実施例 1-4	7.85	560
比較例 1-3	7.20	測定不能
比較例 1-4	7.17	測定不能

(表 5)

	組成									焼成温度 (℃)
	A (mol)	a+b (mol)	b (mol)	c (mol)	d (mol)	第1副成分		第2副成分		
						種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	
実施例 1-5	1.00	0.26	0.12	0.380	0.360	CuO	0.01	—	0	1050
実施例 1-6	1.00	0.26	0.12	0.374	0.366	NiO	0.8	—	0	990
実施例 1-7	1.00	0.26	0.12	0.378	0.362	CoO	0.2	—	0	1010
実施例 1-8	1.00	0.26	0.12	0.378	0.362	CuO	0.1	—	0	1010
実施例 1-9	1.00	0.26	0.12	0.377	0.363	NiO Fe ₂ O ₃	0.2 0.2	—	0	1010
実施例 1-10	1.00	0.26	0.12	0.377	0.363	CoO NiO	0.1 0.3	—	0	1010
比較例 1-5	1.00	0.26	0.12	0.380	0.360	—	0	—	0	1050
比較例 1-6	1.00	0.26	0.12	0.374	0.366	NiO	1.2	—	0	990

(表 6)

	密度 ρ_s (Mg/m ³)	圧電歪定数 d_{33} (pC/N)
実施例 1-5	7.80	550
実施例 1-6	7.86	560
実施例 1-7	7.85	550
実施例 1-8	7.88	550
実施例 1-9	7.88	560
実施例 1-10	7.90	560
比較例 1-5	7.19	測定不能
比較例 1-6	7.56	490

(表 7)

	組成									焼成温度 (°C)
	A (mol)	a+b (mol)	b (mol)	c (mol)	d (mol)	第1副成分		第2副成分		
						種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	
実施例 1-11	1.00	0.26	0.12	0.377	0.363	Fe ₂ O ₃	0.3	Sb ₂ O ₃	0.5	1040
実施例 1-12	1.00	0.26	0.12	0.377	0.363	Fe ₂ O ₃	0.3	Nb ₂ O ₅	0.5	1040
実施例 1-13	1.00	0.26	0.12	0.378	0.362	CoO	0.2	Ta ₂ O ₅	0.05	1010
実施例 1-14	1.00	0.26	0.12	0.372	0.364	Fe ₂ O ₃	0.3	Sb ₂ O ₃	1.0	1050
実施例 1-15	1.00	0.40	0.16	0.320	0.280	NiO	0.4	Nb ₂ O ₅	0.1	960
実施例 1-16	1.00	0.26	0.12	0.376	0.364	CoO	0.2	Sb ₂ O ₃ Nb ₂ O ₅	0.2 0.2	1020
実施例 1-17	1.00	0.26	0.12	0.376	0.364	NiO Fe ₂ O ₃	0.2 0.2	Ta ₂ O ₅ Nb ₂ O ₅	0.2 0.2	1020
実施例 1-18	1.00	0.26	0.12	0.376	0.364	CoO Fe ₂ O ₃	0.1 0.2	Sb ₂ O ₃ Ta ₂ O ₅	0.2 0.2	1020
実施例 1-19	1.00	0.26	0.12	0.377	0.363	NiO	0.4	Sb ₂ O ₃ Nb ₂ O ₅ Ta ₂ O ₅	0.1 0.1 0.1	1020
実施例 1-20	1.00	0.26	0.12	0.377	0.363	NiO Fe ₂ O ₃ CuO	0.2 0.15 0.05	Sb ₂ O ₃ Nb ₂ O ₅ Ta ₂ O ₅	0.1 0.1 0.1	1020
比較例 1-7	1.00	0.26	0.12	0.368	0.372	Fe ₂ O ₃	0.3	Sb ₂ O ₃	1.5	1050

(表 8)

	密度 ρ_s (Mg/m ³)	圧電歪定数 d_{33} (pC/N)
実施例 1-11	7.87	600
実施例 1-12	7.89	600
実施例 1-13	7.82	580
実施例 1-14	7.80	560
実施例 1-15	7.88	600
実施例 1-16	7.88	590
実施例 1-17	7.86	600
実施例 1-18	7.85	590
実施例 1-19	7.91	600
実施例 1-20	7.84	590
比較例 1-7	6.98	測定不能

(表 9)

	組成										
	A	a+b	b	c	d	第1副成分		第2副成分		第3副成分	
	(mol)	(mol)	(mol)	(mol)	(mol)	種類	含有量	種類	含有量	種類	含有量
実施例 1-21	1.00	0.26	0.12	0.374	0.366	NiO	0.8	—	0	K ₂ O	0.05
実施例 1-22	1.00	0.26	0.12	0.377	0.363	Fe ₂ O ₃	0.3	Nb ₂ O ₅	0.5	Na ₂ O	0.01
実施例 1-23	1.00	0.26	0.12	0.377	0.363	Fe ₂ O ₃	0.3	Nb ₂ O ₅	0.5	Na ₂ O	0.05
実施例 1-24	1.00	0.26	0.12	0.377	0.363	Fe ₂ O ₃	0.3	Nb ₂ O ₅	0.5	K ₂ O	0.10
実施例 1-25	1.00	0.26	0.12	0.377	0.363	Fe ₂ O ₃	0.3	Nb ₂ O ₅	0.5	K ₂ O Na ₂ O	0.03 0.02
実施例 1-26	1.00	0.26	0.12	0.378	0.362	CoO	0.2	Ta ₂ O ₅	0.05	K ₂ O	0.05
実施例 1-27	1.00	0.40	0.16	0.320	0.280	NiO	0.4	Nb ₂ O ₅	0.5	Na ₂ O	0.05
比較例 1-8	1.00	0.26	0.12	0.377	0.363	Fe ₂ O ₃	0.3	Nb ₂ O ₅	0.5	K ₂ O	0.15
参考例 1-1	1.00	0.26	0.12	0.374	0.366	NiO	0.8	—	0	—	0
参考例 1-2	1.00	0.26	0.12	0.377	0.363	Fe ₂ O ₃	0.3	Nb ₂ O ₅	0.5	—	0
参考例 1-3	1.00	0.26	0.12	0.378	0.362	CoO	0.2	Ta ₂ O ₅	0.05	—	0
参考例 1-4	1.00	0.40	0.16	0.320	0.280	NiO	0.4	Nb ₂ O ₅	0.5	—	0

注) 第1副成分、第2副成分、第3副成分の含有量の単位は質量%である。

(表 10)

	焼成温度 (°C)	密度 ρ_s (Mg/m ³)	圧電歪定数 d_{33} (pC/N)
実施例 1-21	930	7.84	560
実施例 1-22	980	7.88	600
実施例 1-23	960	7.85	600
実施例 1-24	960	7.80	600
実施例 1-25	960	7.83	600
実施例 1-26	950	7.80	600
実施例 1-27	900	7.83	600
比較例 1-8	960	7.40	測定不能
参考例 1-1	930	7.09	測定不能
参考例 1-2	980	7.19	測定不能
参考例 1-3	950	7.11	測定不能
参考例 1-4	900	7.08	測定不能

(表 1 1)

	組成										燒成 溫度 (°C)	
	A (mol)	Me	B (mol)	a+b (mol)	b (mol)	c (mol)	d (mol)	第1副成分		第2副成分		
								種類	含有量 (質量%)	種類		含有量 (質量%)
實施例 2-1	0.99	Sr	0.05	0.26	0.12	0.374	0.366	Fe ₂ O ₃	0.3	—	0	1050
實施例 2-2	1.01	Sr	0.05	0.26	0.12	0.382	0.358	Fe ₂ O ₃	0.3	—	0	1010
比較例 2-1	0.98	Sr	0.05	0.26	0.12	0.374	0.366	Fe ₂ O ₃	0.3	—	0	1050
比較例 2-2	1.02	Sr	0.05	0.26	0.12	0.382	0.358	Fe ₂ O ₃	0.3	—	0	1010

(表 1 2)

	密度 ρ_s (Mg/m ³)	圧電歪定数 d_{33} (pC/N)
実施例 2-1	7.80	600
実施例 2-2	7.80	610
比較例 2-1	7.18	測定不能
比較例 2-2	7.42	400

(表 1 3)

	組成										焼成 温度 (℃)	
	A (mol)	Me	B (mol)	a+b (mol)	b (mol)	c (mol)	d (mol)	第1副成分		第2副成分		
								種類	含有量 (質量%)	種類		含有量 (質量%)
実施例 2-3	1.00	Ca	0.005	0.26	0.12	0.378	0.362	CuO	0.1	—	0	1010
実施例 2-4	1.00	Ba	0.10	0.26	0.12	0.366	0.374	NiO	0.4	—	0	1050
実施例 2-5	1.00	Sr	0.05	0.26	0.12	0.375	0.365	NiO	0.4	—	0	1010
比較例 2-3	1.00	Ba	0.13	0.26	0.12	0.366	0.374	NiO	0.4	—	0	1050

(表 1 4)

	密度 ρ_s (Mg/m ³)	圧電歪定数 d_{33} (pC/N)
実施例 2-3	7.86	570
実施例 2-4	7.80	600
実施例 2-5	7.83	600
比較例 2-3	7.14	測定不能

(表 1 5)

	組成										燒成 溫度 (°C)	
	A (mol)	Me	B (mol)	a+b (mol)	b (mol)	c (mol)	d (mol)	第1副成分		第2副成分		
								種類	含有量 (質量%)	種類		含有量 (質量%)
実施例 2-6	1.00	Sr	0.05	0.26	0.05	0.377	0.363	NiO	0.4	Nb ₂ O ₅	0.5	1050
実施例 2-7	1.00	Sr	0.05	0.40	0.25	0.302	0.298	NiO	0.4	Nb ₂ O ₅	0.5	1040
比較例 2-4	1.00	Sr	0.05	0.26	0	0.379	0.361	NiO	0.4	Nb ₂ O ₅	0.5	1050
比較例 2-5	1.00	Sr	0.05	0.40	0.30	0.302	0.298	NiO	0.4	Nb ₂ O ₅	0.5	1050

(表 1 6)

	密度 ρ_s (Mg/m ³)	圧電歪定数 d_{33} (pC/N)
実施例 2-6	7.80	600
実施例 2-7	7.81	630
比較例 2-4	7.05	測定不能
比較例 2-5	7.14	測定不能

(表 1 7)

	組成											燒成 溫度 (℃)
	A (mol)	Me	B (mol)	a+b (mol)	b (mol)	c (mol)	d (mol)	第1副成分		第2副成分		
								種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	
実施例 2-8	1.00	Ca	0.04	0.26	0.12	0.374	0.366	CoO	0.05	—	0	1010
実施例 2-9	1.00	Sr	0.05	0.26	0.12	0.372	0.368	NiO	0.8	—	0	1010
實施例 2-10	1.00	Ba	0.07	0.26	0.12	0.375	0.365	NiO	0.4	—	0	1010
實施例 2-11	1.00	Sr	0.05	0.26	0.12	0.375	0.365	CuO	0.1	—	0	1010
實施例 2-12	1.00	Sr	0.05	0.26	0.12	0.375	0.365	NiO Fe ₂ O ₃	0.3 0.1	—	0	1010
實施例 2-13	1.00	Sr	0.05	0.26	0.12	0.375	0.365	CoO CuO	0.1 0.1	—	0	1010
比較例 2-6	1.00	Sr	0.05	0.26	0.12	0.378	0.362	—	0	—	0	1050
比較例 2-7	1.00	Sr	0.05	0.26	0.12	0.372	0.368	NiO	1.2	—	0	1010

(表 18)

	密度 ρ_s (Mg/m ³)	圧電歪定数 d_{33} (pC/N)
実施例 2-8	7.81	600
実施例 2-9	7.86	610
実施例 2-10	7.84	610
実施例 2-11	7.85	600
実施例 2-12	7.86	610
実施例 2-13	7.87	600
比較例 2-6	7.06	測定不能
比較例 2-7	7.52	500

(表 1 9)

	組成											焼成 温度 (°C)
	A (mol)	Me	B (mol)	a+b (mol)	b (mol)	c (mol)	d (mol)	第1副成分		第2副成分		
								種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	
実施例 2-14	1.00	Sr	0.05	0.26	0.12	0.372	0.368	CoO	0.2	Sb ₂ O ₃	0.5	1040
実施例 2-15	1.00	Ba	0.07	0.26	0.12	0.372	0.368	Fe ₂ O ₃	0.3	Nb ₂ O ₅	0.5	1040
実施例 2-16	1.00	Sr	0.05	0.26	0.12	0.375	0.365	NiO	0.4	Ta ₂ O ₅	0.05	1010
実施例 2-17	1.00	Sr	0.05	0.26	0.12	0.370	0.364	Fe ₂ O ₃	0.3	Sb ₂ O ₃	1.0	1050
実施例 2-18	1.00	Sr	0.05	0.40	0.16	0.315	0.285	NiO	0.4	Ta ₂ O ₅	0.1	980
実施例 2-19	1.00	Sr Ba	0.04 0.02	0.26	0.12	0.373	0.367	NiO Fe ₂ O ₃	0.3 0.1	Ta ₂ O ₅ Nb ₂ O ₅	0.2 0.2	1040
実施例 2-20	1.00	Ca	0.03	0.26	0.12	0.373	0.367	NiO CoO CuO	0.3 0.05 0.05	Sb ₂ O ₃ Nb ₂ O ₅ Ta ₂ O ₅	0.1 0.1 0.1	1040
比較例 2-8	1.00	Sr	0.05	0.26	0.12	0.366	0.374	Fe ₂ O ₃	0.3	Sb ₂ O ₃	1.5	1050

(表 20)

	密度 ρ_s (Mg/m ³)	圧電歪定数 d_{33} (pC/N)
実施例 2-14	7.87	640
実施例 2-15	7.89	640
実施例 2-16	7.82	630
実施例 2-17	7.80	610
実施例 2-18	7.87	650
実施例 2-19	7.86	650
実施例 2-20	7.81	640
比較例 2-8	7.00	測定不能

(表 2 1)

	組成												
	A (mol)	Me	B (mol)	a+b (mol)	b (mol)	c (mol)	d (mol)	第1副成分		第2副成分		第3副成分	
								種類	含有量	種類	含有量	種類	含有量
実施例 2-21	1.00	Sr	0.05	0.26	0.12	0.375	0.365	CoO CuO	0.1 0.1	—	0	K ₂ O	0.05
実施例 2-22	1.00	Sr Ba	0.04 0.02	0.26	0.12	0.373	0.367	NiO Fe ₂ O ₃	0.3 0.1	Ta ₂ O ₅ Nb ₂ O ₅	0.2 0.2	K ₂ O Na ₂ O	0.03 0.02
参考例 2-1	1.00	Sr	0.05	0.26	0.12	0.375	0.365	CoO CuO	0.1 0.1	—	0	—	0
参考例 2-2	1.00	Sr Ba	0.04 0.02	0.26	0.12	0.373	0.367	NiO Fe ₂ O ₃	0.3 0.1	Ta ₂ O ₅ Nb ₂ O ₅	0.2 0.2	—	0

注) 第1副成分、第2副成分、第3副成分の含有量の単位は質量%である。

(表 2 2)

	焼成温度 (°C)	密度 ρ_s (Mg/m ³)	圧電歪定数 d_{33} (pC/N)
実施例 2-21	950	7.85	600
実施例 2-22	980	7.83	650
参考例 2-1	950	7.13	測定不能
参考例 2-2	980	7.14	測定不能

(表 2 3)

	組成							焼成温度 (°C)
	A/B	a (mol)	b (mol)	c (mol)	d (mol)	副成分		
						種類	含有量 (質量%)	
実施例 3-1	0.99	0.015	0.10	0.435	0.450	Nb ₂ O ₅	0.5	1050
実施例 3-2	1.005	0.015	0.10	0.437	0.448	Nb ₂ O ₅	0.5	950
比較例 3-1	0.98	0.015	0.10	0.435	0.450	Nb ₂ O ₅	0.5	1050
比較例 3-2	1.01	0.015	0.10	0.437	0.448	Nb ₂ O ₅	0.5	950

(表 2 4)

	密度 ρ_s (Mg/m ³)	圧電歪定数 d_{31} (pC/N)	機械的 品質係数 Q_m	変位量の 変化率
実施例 3-1	7.81	200	80	○
実施例 3-2	7.89	210	80	○
比較例 3-1	7.69	180	110	×
比較例 3-2	7.65	175	120	×

(表 2 5)

	組成							焼成温度 (°C)
	A/B	a (mol)	b (mol)	c (mol)	d (mol)	副成分		
						種類	含有量 (質量%)	
実施例 3-3	1.00	0.005	0.10	0.437	0.458	Nb ₂ O ₅	0.5	1000
実施例 3-4	1.00	0.030	0.10	0.434	0.436	Nb ₂ O ₅	0.5	1000
比較例 3-3	1.00	0	0.10	0.437	0.463	Nb ₂ O ₅	0.5	1000
比較例 3-4	1.00	0.040	0.10	0.434	0.426	Nb ₂ O ₅	0.5	1000

(表 2 6)

	密度 ρ_s (Mg/m ³)	圧電歪定数 d_{31} (pC/N)	機械的 品質係数 Q_m	変位量の 変化率
実施例 3-3	7.91	220	80	○
実施例 3-4	7.89	210	100	○
比較例 3-3	7.85	220	70	×
比較例 3-4	7.70	180	190	○

(表 2 7)

	組成							焼成温度 (°C)
	A/B	a (mol)	b (mol)	c (mol)	d (mol)	副成分		
						種類	含有量 (質量%)	
実施例 3-5	1.00	0.010	0.05	0.480	0.460	Nb ₂ O ₅	0.5	1050
実施例 3-6	1.00	0.015	0.20	0.370	0.415	Nb ₂ O ₅	0.5	950
比較例 3-5	1.00	0.010	0.03	0.490	0.470	Nb ₂ O ₅	0.5	1050
比較例 3-6	1.00	0.015	0.23	0.360	0.395	Nb ₂ O ₅	0.5	950

(表 2 8)

	密度 ρ_s (Mg/m ³)	圧電歪定数 d_{31} (pC/N)	機械的 品質係数 Q_m	変位量の 変化率
実施例 3-5	7.86	205	70	○
実施例 3-6	7.88	240	80	○
比較例 3-5	7.71	180	70	×
比較例 3-6	7.68	185	80	×

(表 2 9)

	組成							焼成温度 (°C)
	A/B	a (mol)	b (mol)	c (mol)	d (mol)	副成分		
						種類	含有量 (質量%)	
実施例 3-7	1.00	0.030	0.20	0.360	0.410	Sb ₂ O ₃	0.5	950
実施例 3-8	1.00	0.005	0.05	0.490	0.455	Sb ₂ O ₃	0.5	1050
比較例 3-7	1.00	0.030	0.20	0.350	0.420	Sb ₂ O ₃	0.5	950
比較例 3-8	1.00	0.005	0.05	0.500	0.445	Sb ₂ O ₃	0.5	1050

(表 3 0)

	密度 ρ_s (Mg/m ³)	圧電歪定数 d_{31} (pC/N)	機械的 品質係数 Q_m	変位量の 変化率
実施例 3-7	7.84	205	90	○
実施例 3-8	7.87	200	90	○
比較例 3-7	7.77	180	110	×
比較例 3-8	7.80	175	120	×

(表 3 1)

	組成							焼成温度 (°C)
	A/B	a (mol)	b (mol)	c (mol)	d (mol)	副成分		
						種類	含有量 (質量%)	
実施例 3-9	1.00	0.005	0.20	0.405	0.390	Sb ₂ O ₃	0.1	950
実施例 3-10	1.00	0.030	0.05	0.440	0.480	Ta ₂ O ₅	1.0	1050
比較例 3-9	1.00	0.005	0.20	0.415	0.380	Sb ₂ O ₃	0.1	950
比較例 3-10	1.00	0.030	0.05	0.430	0.490	Ta ₂ O ₅	1.0	1050

(表 3 2)

	密度 ρ_s (Mg/m ³)	圧電歪定数 d_{31} (pC/N)	機械的 品質係数 Q_m	変位量の 変化率
実施例 3-9	7.82	205	100	○
実施例 3-10	7.81	200	100	○
比較例 3-9	7.70	180	120	×
比較例 3-10	7.78	170	120	×

(表 3 3)

	組成							焼成温度 (°C)
	A/B	a (mol)	b (mol)	c (mol)	d (mol)	副成分		
						種類	含有量 (質量%)	
実施例 3-11	1.00	0.015	0.10	0.435	0.450	Sb ₂ O ₃ Nb ₂ O ₅	0.3 0.3	1000
実施例 3-12	1.00	0.015	0.10	0.435	0.450	Ta ₂ O ₅ Nb ₂ O ₅	0.3 0.3	1000
実施例 3-13	1.00	0.015	0.10	0.435	0.450	Sb ₂ O ₃ Ta ₂ O ₅	0.3 0.3	1000
実施例 3-14	1.00	0.015	0.10	0.435	0.450	Sb ₂ O ₃ Nb ₂ O ₅ Ta ₂ O ₅	0.2 0.2 0.2	1000
実施例 3-15	1.00	0.015	0.10	0.438	0.447	Ta ₂ O ₅	0.1	980
実施例 3-16	1.00	0.015	0.10	0.420	0.465	Sb ₂ O ₃	1.0	1050
比較例 3-11	1.00	0.015	0.10	0.438	0.447	—	0	980
比較例 3-12	1.00	0.015	0.10	0.420	0.465	Sb ₂ O ₃	1.5	1050

(表 3 4)

	密度 ρ_s (Mg/m ³)	圧電歪定数 d_{31} (pC/N)	機械的 品質係数 Q_m	変位量の 変化率
実施例 3-11	7.91	210	80	○
実施例 3-12	7.90	210	80	○
実施例 3-13	7.92	220	80	○
実施例 3-14	7.89	220	80	○
実施例 3-15	7.83	200	80	○
実施例 3-16	7.85	205	80	○
比較例 3-11	7.77	185	90	×
比較例 3-12	7.61	165	140	×

(表 3 5)

	組成								焼成温度 (℃)
	A (mol)	a (mol)	b (mol)	c (mol)	第1副成分		第2副成分		
					種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	
実施例 4-1	0.99	0.1	0.432	0.468	NiO	0.4	Sb ₂ O ₃	0.3	1050
実施例 4-2	1.005	0.1	0.432	0.468	NiO	0.4	Sb ₂ O ₃	0.3	950
比較例 4-1	0.98	0.1	0.432	0.468	NiO	0.4	Sb ₂ O ₃	0.3	1050
比較例 4-2	1.01	0.1	0.432	0.468	NiO	0.4	Sb ₂ O ₃	0.3	950

(表 3 6)

	密度 ρ_s (Mg/m ³)	圧電歪定数 d_{31} (pC/N)	抗折強度の 評価の結果
実施例 4-1	7.83	200	○
実施例 4-2	7.88	205	○
比較例 4-1	7.05	測定不能	×
比較例 4-2	7.42	155	×

(表 3 7)

	組成								焼成温度 (℃)
	A (mol)	a (mol)	b (mol)	c (mol)	第1副成分		第2副成分		
					種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	
実施例 4-3	0.998	0.05	0.48	0.47	Fe ₂ O ₃	0.3	Nb ₂ O ₅	0.5	1050
実施例 4-4	1.005	0.25	0.35	0.4	Fe ₂ O ₃	0.3	Nb ₂ O ₅	0.5	1000
比較例 4-3	0.998	0.01	0.49	0.5	Fe ₂ O ₃	0.3	Nb ₂ O ₅	0.5	1050
比較例 4-4	1.005	0.28	0.35	0.37	Fe ₂ O ₃	0.3	Nb ₂ O ₅	0.5	1000

(表 3 8)

	密度 ρ_s (Mg/m ³)	圧電歪定数 d_{31} (pC/N)	抗折強度の 評価の結果
実施例 4-3	7.89	200	○
実施例 4-4	7.80	200	○
比較例 4-3	7.59	160	×
比較例 4-4	7.47	150	○

(表 3 9)

	組成								焼成温度 (℃)
	A (mol)	a (mol)	b (mol)	c (mol)	第1副成分		第2副成分		
					種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	
実施例 4-5	1.005	0.25	0.35	0.4	Fe ₂ O ₃	0.3	Nb ₂ O ₅	0.5	1000
実施例 4-6	0.99	0.05	0.5	0.45	CoO	0.2	Ta ₂ O ₅	0.1	1050
比較例 4-5	1.005	0.25	0.34	0.41	Fe ₂ O ₃	0.3	Nb ₂ O ₅	0.5	1000
比較例 4-6	0.99	0.05	0.51	0.44	CoO	0.2	Ta ₂ O ₅	0.1	1050

(表 4 0)

	密度 ρ_s (Mg/m ³)	圧電歪定数 d_{31} (pC/N)	抗折強度の 評価の結果
実施例 4-5	7.80	200	○
実施例 4-6	7.86	205	○
比較例 4-5	7.80	185	○
比較例 4-6	7.84	180	○

(表 4 1)

	組成								焼成温度 (℃)
	A (mol)	a (mol)	b (mol)	c (mol)	第1副成分		第2副成分		
					種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	
実施例 4-7	1.005	0.25	0.37	0.38	NiO	0.4	Ta ₂ O ₅	1.0	1050
実施例 4-8	0.992	0.05	0.47	0.48	CuO	0.01	Sb ₂ O ₃	0.1	1030
比較例 4-7	1.005	0.25	0.38	0.37	NiO	0.4	Ta ₂ O ₅	1.0	1050
比較例 4-8	0.992	0.05	0.46	0.49	CuO	0.01	Sb ₂ O ₃	0.1	1030

(表 4 2)

	密度 ρ_s (Mg/m ³)	圧電歪定数 d_{31} (pC/N)	抗折強度の 評価の結果
実施例 4-7	7.88	200	○
実施例 4-8	7.87	200	○
比較例 4-7	7.85	180	○
比較例 4-8	7.84	175	○

(表 4 3)

	組成								焼成温度 (℃)
	A (mol)	a (mol)	b (mol)	c (mol)	第1副成分		第2副成分		
					種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	
実施例 4-9	0.992	0.05	0.47	0.48	CuO	0.01	Sb ₂ O ₃	0.1	1030
実施例 4-10	1	0.12	0.42	0.46	NiO	0.8	Nb ₂ O ₅	0.2	950
比較例 4-9	0.992	0.05	0.47	0.48	—	—	Sb ₂ O ₃	0.1	1050
比較例 4-10	1	0.12	0.42	0.46	NiO	1.0	Nb ₂ O ₅	0.2	950

(表 4 4)

	密度 ρ_s (Mg/m ³)	圧電歪定数 d_{31} (pC/N)	抗折強度の 評価の結果
実施例 4-9	7.87	200	○
実施例 4-10	7.80	200	○
比較例 4-9	7.51	170	×
比較例 4-10	7.40	150	×

(表 4 5)

	組成								焼成温度 (℃)
	A (mol)	a (mol)	b (mol)	c (mol)	第1副成分		第2副成分		
					種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	
実施例 4-11	0.99	0.05	0.5	0.45	CoO	0.2	Ta ₂ O ₅	0.1	1050
実施例 4-12	1.005	0.25	0.37	0.38	NiO	0.4	Ta ₂ O ₅	1.0	1050
比較例 4-11	0.99	0.05	0.5	0.45	CoO	0.2	—	—	1050
比較例 4-12	1.005	0.25	0.37	0.38	NiO	0.4	Ta ₂ O ₅	1.3	1050

(表 4 6)

	密度 ρ_s (Mg/m ³)	圧電歪定数 d_{31} (pC/N)	抗折強度の 評価の結果
実施例 4-11	7.86	205	○
実施例 4-12	7.88	200	○
比較例 4-11	7.81	190	×
比較例 4-12	7.56	160	×

(表 4 7)

	組成								焼成温度 (°C)
	A (mol)	a (mol)	b (mol)	c (mol)	第1副成分		第2副成分		
					種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	
実施例 4-13	0.999	0.11	0.425	0.465	Fe ₂ O ₃	0.2	Sb ₂ O ₃	0.2	950
実施例 4-14	0.996	0.12	0.422	0.458	Fe ₂ O ₃ NiO	0.1 0.2	Nb ₂ O ₅	0.5	1000
実施例 4-15	0.996	0.12	0.422	0.458	NiO	0.4	Sb ₂ O ₃ Nb ₂ O ₅ Ta ₂ O ₅	0.1 0.1 0.1	1000
実施例 4-16	1	0.12	0.422	0.458	CuO CoO Fe ₂ O ₃	0.05 0.1 0.15	Sb ₂ O ₃ Nb ₂ O ₅ Ta ₂ O ₅	0.1 0.2 0.1	980

(表 4 8)

	密度 ρ_s (Mg/m ³)	圧電歪定数 d_{31} (pC/N)	抗折強度の 評価の結果
実施例 4-13	7.91	210	○
実施例 4-14	7.95	210	○
実施例 4-15	7.99	205	○
実施例 4-16	7.92	205	○

(表 4 9)

	組成										焼成 温度 (°C)
	A (mol)	Me	B (mol)	a (mol)	b (mol)	c (mol)	第1副成分		第2副成分		
							種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	
実施例 5-1	0.99	Sr	0.05	0.1	0.433	0.467	CoO	0.2	Sb ₂ O ₃	0.3	1050
実施例 5-2	1.005	Ba	0.05	0.1	0.433	0.467	CuO	0.2	Sb ₂ O ₃	0.3	950
比較例 5-1	0.98	Sr	0.05	0.1	0.433	0.467	CoO	0.2	Sb ₂ O ₃	0.3	1050
比較例 5-2	1.01	Ba	0.05	0.1	0.433	0.467	CuO	0.2	Sb ₂ O ₃	0.3	950

(表 5 0)

	密度 ρ_s (Mg/m ³)	圧電歪定数 d_{31} (pC/N)	抗折強度の 評価の結果
実施例 5-1	7.80	210	○
実施例 5-2	7.85	220	○
比較例 5-1	6.98	測定不能	×
比較例 5-2	7.40	160	×

(表 5 1)

	組成										燒成 溫度 (°C)
	A (mol)	Me	B (mol)	a (mol)	b (mol)	c (mol)	第1副成分		第2副成分		
							種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	
實施例 5-3	0.998	Ca	0.005	0.05	0.48	0.47	Fe ₂ O ₃	0.3	Nb ₂ O ₅	0.5	1050
實施例 5-4	1	Ba	0.1	0.12	0.445	0.435	CoO	0.25	Nb ₂ O ₅	0.5	1050
比較例 5-3	1	Ba	0.13	0.12	0.445	0.435	CoO	0.25	Nb ₂ O ₅	0.5	1050

(表 5 2)

	密度 ρ_s (Mg/m ³)	圧電歪定数 d_{31} (pC/N)	抗折強度の 評価の結果
実施例 5-3	7.89	215	○
実施例 5-4	7.80	250	○
比較例 5-3	7.50	180	×

(表 5 3)

	組成										焼成 温度 (°C)
	A (mol)	Me	B (mol)	a (mol)	b (mol)	c (mol)	第1副成分		第2副成分		
							種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	
実施例 5-5	0.998	Ca	0.005	0.05	0.48	0.47	Fe ₂ O ₃	0.3	Nb ₂ O ₅	0.5	1050
実施例 5-6	1.005	Sr	0.04	0.25	0.35	0.4	NiO	0.4	Nb ₂ O ₅	0.5	1000
比較例 5-4	0.998	Ca	0.005	0.01	0.49	0.5	Fe ₂ O ₃	0.3	Nb ₂ O ₅	0.5	1050
比較例 5-5	1.005	Sr	0.04	0.28	0.35	0.37	NiO	0.4	Nb ₂ O ₅	0.5	1000

(表 5 4)

	密度 ρ_s (Mg/m ³)	圧電歪定数 d_{31} (pC/N)	抗折強度の 評価の結果
実施例 5-5	7.89	215	○
実施例 5-6	7.81	220	○
比較例 5-4	7.48	165	×
比較例 5-5	7.44	160	○

(表 5 5)

	組成										燒成 溫度 (°C)
	A (mol)	Me	B (mol)	a (mol)	b (mol)	c (mol)	第1副成分		第2副成分		
							種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	
實施例 5-7	1.005	Sr	0.04	0.25	0.35	0.4	NiO	0.4	Nb ₂ O ₅	0.5	1000
實施例 5-8	0.99	Ba	0.01	0.05	0.5	0.45	NiO	0.2	Ta ₂ O ₅	0.1	1050
比較例 5-6	1.005	Sr	0.04	0.25	0.34	0.41	NiO	0.4	Nb ₂ O ₅	0.5	1000
比較例 5-7	0.99	Ba	0.01	0.05	0.51	0.44	NiO	0.2	Ta ₂ O ₅	0.1	1050

(表 5 6)

	密度 ρ_s (Mg/m ³)	圧電歪定数 d_{31} (pC/N)	抗折強度の 評価の結果
実施例 5-7	7.81	220	○
実施例 5-8	7.86	205	○
比較例 5-6	7.80	185	○
比較例 5-7	7.84	180	○

(表 5 7)

	組成										燒成溫度 (℃)
	A (mol)	Me	B (mol)	a (mol)	b (mol)	c (mol)	第1副成分		第2副成分		
							種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	
實施例 5-9	1.005	Ba	0.02	0.25	0.37	0.38	Fe ₂ O ₃	0.3	Ta ₂ O ₅	1.0	1050
實施例 5-10	0.992	Sr	0.05	0.05	0.47	0.48	CuO	0.01	Sb ₂ O ₃	0.1	1050
比較例 5-8	1.005	Ba	0.02	0.25	0.38	0.37	Fe ₂ O ₃	0.3	Ta ₂ O ₅	1.0	1050
比較例 5-9	0.992	Sr	0.05	0.05	0.46	0.49	CuO	0.01	Sb ₂ O ₃	0.1	1050

(表 5 8)

	密度 ρ_s (Mg/m ³)	圧電歪定数 d_{31} (pC/N)	抗折強度の 評価の結果
実施例 5-9	7.88	205	○
実施例 5-10	7.88	210	○
比較例 5-8	7.84	180	○
比較例 5-9	7.84	185	○

(表 5 9)

	組成										燒成 溫度 (°C)
	A (mol)	Me	B (mol)	a (mol)	b (mol)	c (mol)	第1副成分		第2副成分		
							種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	
實施例 5-11	0.992	Sr	0.05	0.05	0.47	0.48	CuO	0.01	Sb ₂ O ₃	0.1	1050
實施例 5-12	0.999	Sr	0.05	0.12	0.425	0.455	NiO	0.8	Nb ₂ O ₅	0.2	950
比較例 5-10	0.992	Sr	0.05	0.05	0.47	0.48	—	—	Sb ₂ O ₃	0.1	1050
比較例 5-11	0.999	Sr	0.05	0.12	0.425	0.455	NiO	1.0	Nb ₂ O ₅	0.2	950

(表 6 0)

	密度 ρ_s (Mg/m ³)	圧電歪定数 d_{31} (pC/N)	杭折強度の 評価の結果
実施例 5-11	7.88	210	○
実施例 5-12	7.81	215	○
比較例 5-10	7.43	170	×
比較例 5-11	7.39	155	×

(表 6 1)

	組成										焼成 温度 (°C)
	A (mol)	Me	B (mol)	a (mol)	b (mol)	c (mol)	第1副成分		第2副成分		
							種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	
実施例 5-13	0.99	Ba	0.01	0.05	0.5	0.45	NiO	0.2	Ta ₂ O ₅	0.1	1050
実施例 5-14	1.005	Ba	0.02	0.25	0.37	0.38	Fe ₂ O ₃	0.3	Ta ₂ O ₅	1.0	1050
比較例 5-12	0.99	Ba	0.01	0.05	0.5	0.45	NiO	0.2	—	—	1050
比較例 5-13	1.005	Ba	0.02	0.25	0.37	0.38	Fe ₂ O ₃	0.3	Ta ₂ O ₅	1.3	1050

(表 6 2)

	密度 ρ_s (Mg/m ³)	圧電歪定数 d_{31} (pC/N)	杭折強度の 評価の結果
実施例 5-13	7.86	205	○
実施例 5-14	7.88	205	○
比較例 5-12	7.78	190	×
比較例 5-13	7.55	165	×

(表 6 3)

	組成										燒成 溫度 (°C)
	A (mol)	Me	B (mol)	a (mol)	b (mol)	c (mol)	第1副成分		第2副成分		
							種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	
実施例 5-15	0.999	Ca	0.05	0.11	0.435	0.455	Fe ₂ O ₃	0.2	Ta ₂ O ₅	0.2	950
実施例 5-16	0.999	Ca Ba	0.01 0.03	0.125	0.44	0.435	NiO	0.2	Nb ₂ O ₅	0.5	1000
実施例 5-17	0.997	Sr	0.05	0.125	0.44	0.435	Fe ₂ O ₃ NiO	0.1 0.2	Sb ₂ O ₃	0.3	980
実施例 5-18	0.997	Ba Sr	0.03 0.02	0.125	0.44	0.435	Fe ₂ O ₃	0.3	Sb ₂ O ₃ Nb ₂ O ₅ Ta ₂ O ₅	0.1 0.1 0.1	980
実施例 5-19	1.001	Ca	0.03	0.125	0.44	0.435	CuO NiO Fe ₂ O ₃	0.1 0.2 0.1	Sb ₂ O ₃ Nb ₂ O ₅ Ta ₂ O ₅	0.1 0.1 0.1	1000

(表 6 4)

	密度 ρ_s (Mg/m ³)	圧電歪定数 d_{31} (pC/N)	杭折強度の 評価の結果
実施例 5-15	7.91	225	○
実施例 5-16	7.95	230	○
実施例 5-17	7.95	240	○
実施例 5-18	7.99	235	○
実施例 5-19	7.92	235	○

請 求 の 範 囲

1. 化学式 13 に示した酸化物を主成分とし、

この主成分 1 mol の質量に対して、第 1 副成分として、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni) および銅 (Cu) からなる群のうちの少なくとも 1 種を、酸化物 (Fe_2O_3 , CoO , NiO , CuO) に換算して 0.01 質量%以上 0.8 質量%以下の範囲内で含有する

ことを特徴とする圧電磁器。

2. 更に、第 2 副成分として、アンチモン (Sb)、ニオブ (Nb) およびタンタル (Ta) からなる群のうちの少なくとも 1 種を、主成分 1 mol の質量に対して、酸化物 (Sb_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5) に換算して 0.05 質量%以上 1.0 質量%以下の範囲内で含有する

ことを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の圧電磁器。

3. 更に、第 3 副成分として、ナトリウム (Na) およびカリウム (K) からなる群のうちの少なくとも 1 種を、主成分 1 mol の質量に対して、酸化物 (Na_2O , K_2O) に換算して 0.01 質量%以上 0.1 質量%以下の範囲内で含有する

ことを特徴とする請求の範囲第 2 項記載の圧電磁器。

4. 更に、第 3 副成分として、ナトリウム (Na) およびカリウム (K) からなる群のうちの少なくとも 1 種を、主成分 1 mol の質量に対して、酸化物 (Na_2O , K_2O) に換算して 0.01 質量%以上 0.1 質量%以下の範囲内で含有する

ことを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の圧電磁器。

5. 化学式 14 に示した酸化物を主成分とし、

この主成分 1 mol の質量に対して、第 1 副成分として、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni) および銅 (Cu) からなる群のうちの少なくとも 1 種を、酸化物 (Fe_2O_3 , CoO , NiO , CuO) に換算して 0.01 質量%以上 0.8 質量%以下の範囲内で含有する

ことを特徴とする圧電磁器。

6. 更に、第 2 副成分として、アンチモン (Sb)、ニオブ (Nb) およびタン

タル (Ta) からなる群のうちの少なくとも1種を、主成分1molの質量に対して、酸化物 (Sb_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5) に換算して0.05質量%以上1.0質量%以下の範囲内で含有する

ことを特徴とする請求の範囲第5項記載の圧電磁器。

7. 更に、第3副成分として、ナトリウム (Na) およびカリウム (K) からなる群のうちの少なくとも1種を、主成分1molの質量に対して、酸化物 (Na_2O , K_2O) に換算して0.01質量%以上0.1質量%以下の範囲内で含有する

ことを特徴とする請求の範囲第6項記載の圧電磁器。

8. 更に、第3副成分として、ナトリウム (Na) およびカリウム (K) からなる群のうちの少なくとも1種を、主成分1molの質量に対して、酸化物 (Na_2O , K_2O) に換算して0.01質量%以上0.1質量%以下の範囲内で含有する

ことを特徴とする請求の範囲第5項記載の圧電磁器。

9. 化学式15に示した主成分を構成する元素と共に、第1副成分である鉄 (Fe), コバルト (Co), ニッケル (Ni) および銅 (Cu) からなる群のうちの少なくとも1種を、主成分1molの質量に対して、酸化物 (Fe_2O_3 , CoO , NiO , CuO) に換算して0.01質量%以上0.8質量%以下の範囲内で含有する混合物を、成形して焼成する工程

を含むことを特徴とする圧電磁器の製造方法。

10. 主成分および第1副成分を含有する仮焼成粉を成形して焼成する

ことを特徴とする請求の範囲第9項記載の圧電磁器の製造方法。

11. 前記混合物に、第2副成分であるアンチモン (Sb), ニオブ (Nb) およびタンタル (Ta) からなる群のうちの少なくとも1種を、主成分1molの質量に対して、酸化物 (Sb_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5) に換算して0.05質量%以上1.0質量%以下の範囲内で添加する工程

を含むことを特徴とする請求の範囲第9項記載の圧電磁器の製造方法。

12. 主成分、第1副成分および第2副成分を含有する仮焼成粉を成形して焼成する

ことを特徴とする請求の範囲第11項記載の圧電磁器の製造方法。

13. 化学式16に示した主成分を構成する元素と共に、第1副成分である鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)および銅(Cu)からなる群のうちの少なくとも1種を、主成分1molの質量に対して、酸化物(Fe_2O_3 , CoO , NiO , CuO)に換算して0.01質量%以上0.8質量%以下の範囲内で含有する混合物を、成形して焼成する工程

を含むことを特徴とする圧電磁器の製造方法。

14. 主成分および第1副成分を含有する仮焼成粉を成形して焼成する

ことを特徴とする請求の範囲第13項記載の圧電磁器の製造方法。

15. 前記混合物に、第2副成分であるアンチモン(Sb)、ニオブ(Nb)およびタンタル(Ta)からなる群のうちの少なくとも1種を、主成分1molの質量に対して、酸化物(Sb_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5)に換算して0.05質量%以上1.0質量%以下の範囲内で添加する工程

を含むことを特徴とする請求の範囲第13項記載の圧電磁器の製造方法。

16. 主成分、第1副成分および第2副成分を含有する仮焼成粉を成形して焼成する

ことを特徴とする請求の範囲第15項記載の圧電磁器の製造方法。

17. 前記主成分と共に、第3副成分としてナトリウム(Na)およびカリウム(K)からなる群のうちの少なくとも1種を、主成分1molの質量に対して、酸化物(Na_2O , K_2O)に換算して0.01質量%以上0.1質量%以下の範囲内で含有する仮焼成粉を用意する工程

を含むことを特徴とする請求の範囲第9項ないし第16項のいずれかに記載の圧電磁器の製造方法。

18. 請求の範囲第1項ないし第8項のいずれかに記載の圧電磁器を用いたことを特徴とする圧電素子。

19. 化学式17に示した酸化物を主成分とし、

この主成分1molの質量に対して、副成分として、アンチモン(Sb)、ニオブ(Nb)およびタンタル(Ta)からなる群のうちの少なくとも1種を、酸化物(Sb_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5)に換算して0.1質量%以上1.

0 質量%以下の範囲内で含有する

ことを特徴とする圧電磁器。

20. 請求の範囲第19項記載の圧電磁器を用いたことを特徴とする圧電素子。

21. 化学式18に示した酸化物を主成分とし、

この主成分1molの質量に対して、第1副成分として、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)および銅(Cu)からなる群のうちの少なくとも1種を、酸化物(Fe_2O_3 , CoO , NiO , CuO)に換算して0.01質量%以上0.8質量%以下の範囲内で含有し、

主成分1molの質量に対して、第2副成分として、アンチモン(Sb)、ニオブ(Nb)およびタンタル(Ta)からなる群のうちの少なくとも1種を、酸化物(Sb_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5)に換算して0.1質量%以上1.0質量%以下の範囲内で含有する

ことを特徴とする圧電磁器。

22. 化学式19に示した酸化物を主成分とし、

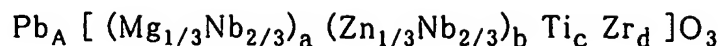
この主成分1molの質量に対して、第1副成分として、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)および銅(Cu)からなる群のうちの少なくとも1種を、酸化物(Fe_2O_3 , CoO , NiO , CuO)に換算して0.01質量%以上0.8質量%以下の範囲内で含有し、

主成分1molの質量に対して、第2副成分として、アンチモン(Sb)、ニオブ(Nb)およびタンタル(Ta)からなる群のうちの少なくとも1種を、酸化物(Sb_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5)に換算して0.1質量%以上1.0質量%以下の範囲内で含有する

ことを特徴とする圧電磁器。

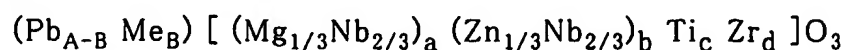
23. 請求の範囲第21項または第22項記載の圧電磁器を用いたことを特徴とする圧電素子。

(化学式 1 3)



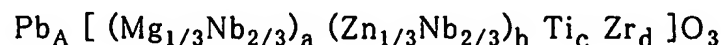
式中、A, a, b, c, dは、 $a+b+c+d=1$ 、 $0.99 \leq A \leq 1.01$ 、 $0.15 \leq a+b \leq 0.5$ 、 $0.05 \leq b \leq 0.25$ 、 $0.2 \leq c \leq 0.5$ 、 $0.15 \leq d \leq 0.6$ をそれぞれ満たす範囲内の値である。

(化学式 1 4)



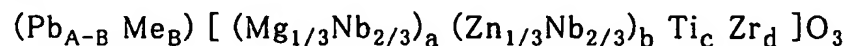
式中、A, B, a, b, c, dは、 $a+b+c+d=1$ 、 $0.99 \leq A \leq 1.01$ 、 $0.005 \leq B \leq 0.1$ 、 $0.15 \leq a+b \leq 0.5$ 、 $0.05 \leq b \leq 0.25$ 、 $0.2 \leq c \leq 0.5$ 、 $0.15 \leq d \leq 0.6$ をそれぞれ満たす範囲内の値である。Meは、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)およびバリウム(Ba)からなる群のうちの少なくとも1種を表す。

(化学式 1 5)



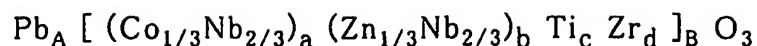
式中、A, a, b, c, dは、 $a+b+c+d=1$ 、 $0.99 \leq A \leq 1.01$ 、 $0.15 \leq a+b \leq 0.5$ 、 $0.05 \leq b \leq 0.25$ 、 $0.2 \leq c \leq 0.5$ 、 $0.15 \leq d \leq 0.6$ をそれぞれ満たす範囲内の値である。

(化学式 1 6)



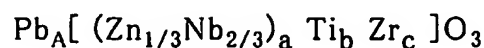
式中、A, B, a, b, c, dは、 $a+b+c+d=1$ 、 $0.99 \leq A \leq 1.01$ 、 $0.005 \leq B \leq 0.1$ 、 $0.15 \leq a+b \leq 0.5$ 、 $0.05 \leq b \leq 0.25$ 、 $0.2 \leq c \leq 0.5$ 、 $0.15 \leq d \leq 0.6$ をそれぞれ満たす範囲内の値である。Meは、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)およびバリウム(Ba)からなる群のうちの少なくとも1種を表す。

(化学式17)



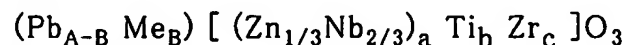
式中、A, B, a, b, c, dは、 $a+b+c+d=1$ 、 $0.99 \leq A/B \leq 1.005$ 、 $0.005 \leq a \leq 0.03$ 、 $0.05 \leq b \leq 0.2$ 、 $0.36 \leq c \leq 0.49$ 、 $0.39 \leq d \leq 0.48$ をそれぞれ満たす範囲内の値である。

(化学式18)



式中、A, a, b, cは、 $a+b+c=1$ 、 $0.99 \leq A \leq 1.005$ 、 $0.05 \leq a \leq 0.25$ 、 $0.35 \leq b \leq 0.50$ 、 $0.38 \leq c \leq 0.48$ をそれぞれ満たす範囲内の値である。

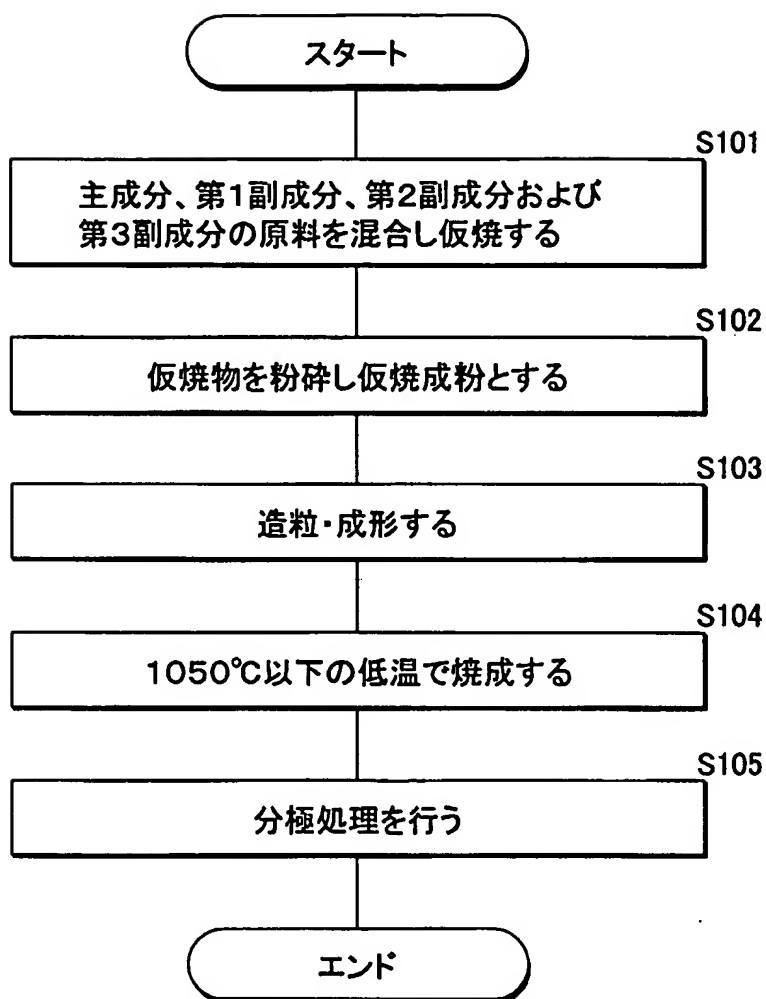
(化学式19)



式中、A, B, a, b, cは、 $a+b+c=1$ 、 $0.99 \leq A \leq 1.005$ 、 $0.05 \leq B \leq 0.1$ 、 $0.05 \leq a \leq 0.25$ 、 $0.35 \leq b \leq 0.50$ 、 $0.38 \leq c \leq 0.48$ をそれぞれ満たす範囲内の値である。Meは、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)およびバリウム(Ba)からなる群のうちの少なくとも1種を表す。

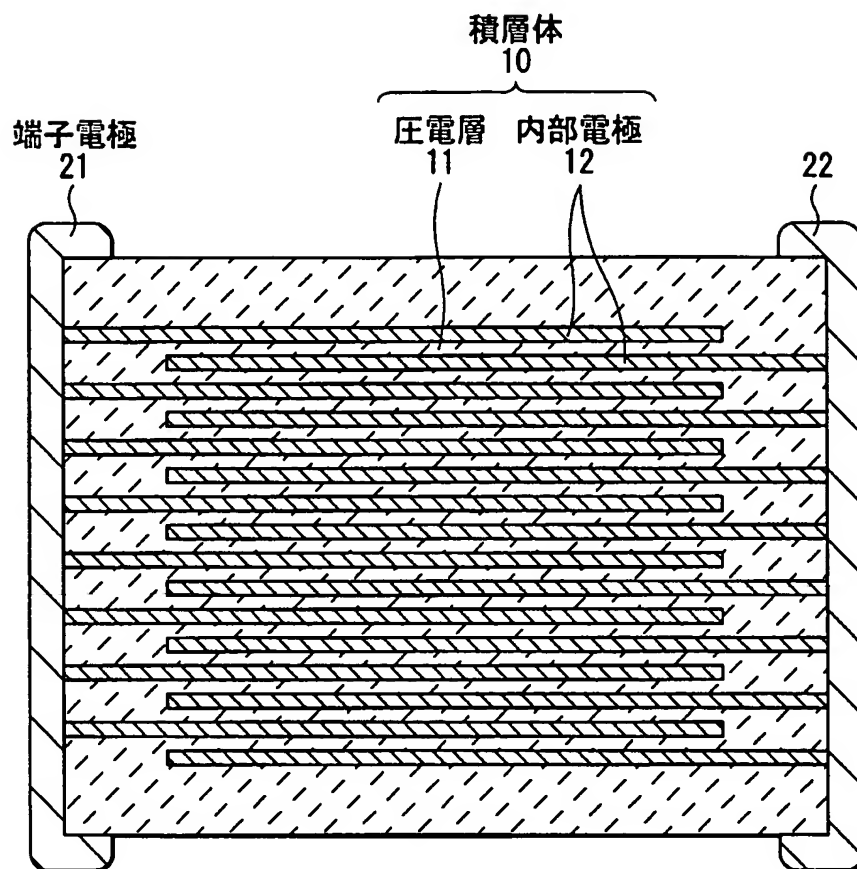
1/3

第1図



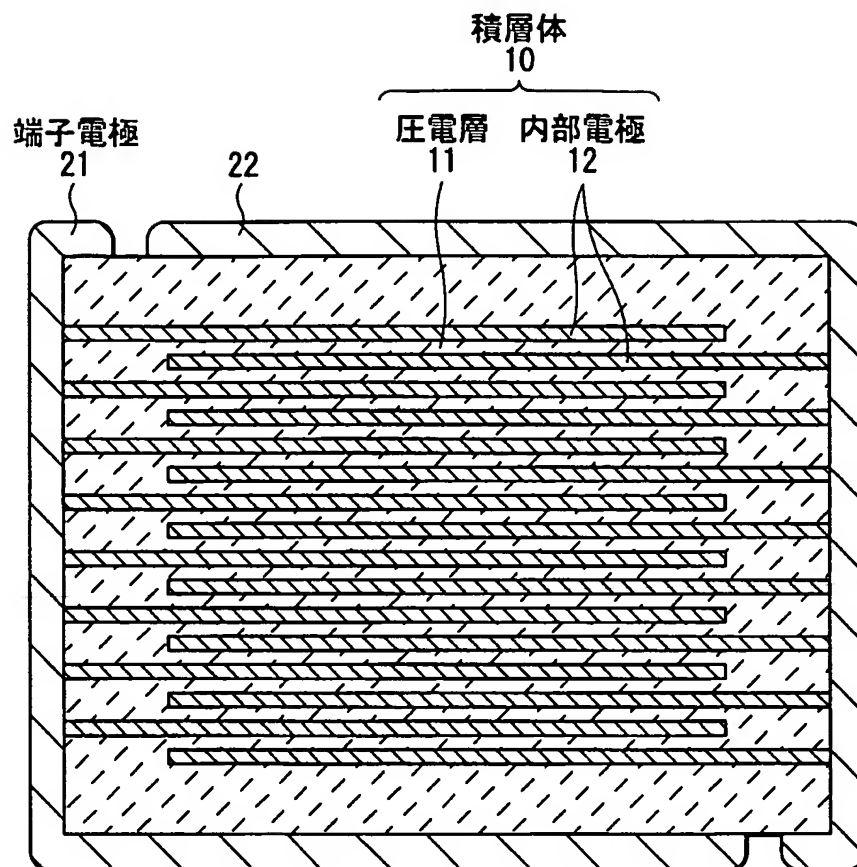
2/3

第2図



3/3

第3図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01937

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C04B35/49, H01L41/187

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C04B35/46-35/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA, REGISTY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-092217 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 06 April, 1999 (06.04.99), Par. Nos. [0012], [0013]; table 1 (Family: none)	1, 9, 10 2-8, 11-18, 21-23
Y	JP 11-029357 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 02 February, 1999 (02.02.99), Claims; Par. No. [0052] (Family: none)	2, 3, 5-8, 11-18
Y	JP 2-145476 A (INAX Corp.), 04 June, 1990 (04.06.90), Claims; page 2, lower right column, line 11 to page 3, upper left column, line 7 (Family: none)	2, 3, 6, 7, 11, 12, 15-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

 Date of the actual completion of the international search
 22 May, 2002 (22.05.02)

 Date of mailing of the international search report
 04 June, 2002 (04.06.02)

 Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01937

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-315924 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 05 December, 1995 (05.12.95), Claims (Family: none)	1-18, 21-23
Y	JP 64-065070 A (Toto Ltd.), 10 March, 1989 (10.03.89), Claims (Family: none)	1-18, 21-23
Y	JP 45-026146 B1 (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 28 August, 1970 (28.08.70), Claims (Family: none)	3, 4, 7, 8, 17, 18
Y	JP 60-103079 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 07 June, 1985 (07.06.85), Claims (Family: none)	3, 4, 7, 8, 17, 18
Y	JP 54-003298 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 11 January, 1979 (11.01.79), Claims (Family: none)	3, 4, 7, 8, 17, 18
P, A	JP 2001-181033 A (TDK Corp.), 03 July, 2001 (03.07.01), Claims; Par. Nos. [0010], [0016] to [0019] (Family: none)	1-23
P, X	JP 2001-097774 A (Kyocera Corp.), 10 April, 2001 (10.04.01), Claims; Par. Nos. [0036] to [0044] (Family: none)	19, 20
A	JP 50-082596 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 04 July, 1975 (04.07.75), Claims (Family: none)	19, 20
X	JP 58-190871 A (Taiyo Yuden Co., Ltd.), 07 November, 1983 (07.11.83), Claims (Family: none)	21-23
X	JP 2-009761 A (Kawasaki Steel Corp.), 12 January, 1990 (12.01.90), Claims (Family: none)	21-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01937

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6207069 B1 (TDK Corp.), 27 March, 2001 (27.03.01), Claims & JP 11-240758 A Claims & JP 2000-007431 A Claims	21-23

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C04B35/49, H01L41/187

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C04B35/46-35/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA, REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 11-092217 A (松下電器産業株式会社) 1999.04.06, 第【0012】、【0013】段落、第1表 (ファミリーなし)	1, 9, 10 2-8, 11-18, 21-23
Y	JP 11-029357 A (松下電器産業株式会社) 1999.02.02, 特許請求の範囲、第【0052】段落 (ファミリーなし)	2, 3, 5-8, 11-18
Y	JP 2-145476 A (株式会社イナックス) 1990.06.04, 特許請求の範囲、第2頁右下欄第11行-第3頁左上欄第7行, (ファミリーなし).	2, 3, 6, 7, 11, 12, 15-18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.05.02

国際調査報告の発送日

04.06.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

武重 竜男



4T 9728

電話番号 03-3581-1101 内線 3463

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 7-315924 A (松下電器産業株式会社) 1995. 12. 05, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-18, 21-23
Y	JP 64-065070 A (東陶機器株式会社) 1989. 03. 10, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-18, 21-23
Y	JP 45-026146 B1 (住友特殊金属株式会社) 1970. 08. 28, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	3, 4, 7, 8, 17, 18
Y	JP 60-103079 A (住友特殊金属株式会社) 1985. 06. 07, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	3, 4, 7, 8, 17, 18
Y	JP 54-003298 A (松下電器産業株式会社) 1979. 01. 11, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	3, 4, 7, 8, 17, 18
PA	JP 2001-181033 A (ティーディーケイ株式会社) 2001. 07. 03, 特許請求の範囲, 第【0010】段落, 第【0016】 - 【0019】段落, (ファミリーなし)	1-23
PX	JP 2001-097774 A (京セラ株式会社) 2001. 04. 10, 特許請求の範囲, 第【0036】 - 【0044】段落, (ファミリーなし)	19, 20
A	JP 50-082596 A (松下電器産業株式会社) 1975. 07. 04, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	19, 20
X	JP 58-190871 A (太陽誘電株式会社) 1983. 11. 07, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	21-23
X	JP 2-009761 A (川崎製鉄株式会社) 1990. 01. 12, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	21-23
X	US 6207069 B1 (TDK CORPORATION) 2001. 03. 27, 特許請求の範囲 & JP 11-240758 A, 特許請求の範囲 & JP 2000-007431 A, 特許請求の範囲	21-23